



Filipa Simões Soares

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

Preparação e Caracterização de VPO's e sua aplicação na Reacção de Desidrogenação Oxidativa do Propano

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: M. Olga Guerrero-Perez, Professora
Catedrática, Escuela de Ingenierías (Universidad de
Málaga)

Co-orientadora: Isabel Fonseca, Professora Catedrática,
Faculdade de Ciências e Tecnologia (Universidade Nova
de Lisboa)

Júri:

Presidente: Professor Doutor Pedro Miguel Calado Simões
Arguente: Professora Doutora Ana Paula Baptista de Carvalho
Vogais: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca
Professor Doutor José Rodriguez-Mirasol

Setembro de 2013



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

COPYRIGHT

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Primeiramente queria agradecer ao grupo de investigação *Tecnología de residuos y medio ambiente* da Universidad de Málaga por nos terem recebido tão prontamente a mim e aos meus colegas e por nos terem permitido realizar o trabalho de investigação nas suas instalações.

Aos responsáveis pelo grupo Prof. Doutor Tomás Cordero e Prof. Doutor José Rodríguez-Mirasol pela disponibilidade em nos receber e orientar nos trabalhos de investigação.

À minha orientadora Prof. Doutora Olga Guerrero por me possibilitar trabalhar na sua área e dar continuidade aos seus estudos. Pela ajuda prestada e pelos conhecimentos transmitidos.

À María José Valero pela sua enorme paciência durante toda a nossa estadia no laboratório. A sua ajuda foi essencial para a realização desta investigação, tendo abdicado muitas vezes do seu trabalho para nos ajudar.

Aos restantes elementos do grupo Eli, Fran e Raúl que partilharam connosco diariamente o laboratório e que, quando solicitados, ajudavam sem hesitar.

À minha co-orientadora Prof. Doutora Isabel Fonseca por toda a ajuda prestada e pela sua disponibilidade para esclarecer qualquer dúvida.

Aos meus pais, António e Aida, por todo o apoio que sempre me deram e porque se não fossem eles este curso não seria realidade.

À minha irmã, ao Pedro e a todos os meus amigos e colegas que, de alguma maneira, contribuíram com a sua presença, amizade e paciência.

ABSTRACT

In the present study were prepared VPO type catalysts (Vanadium-Phosphorous-Oxygen) impregnating a chemically activated carbon with phosphoric acid with ammonium metavanadate. At the present these catalysts have been use industrially in the conversion of butane to maleic acid.

However, the interest was to study the catalytic activity of VPO's on oxidative dehydrogenation of propane (ODH), in that it entails a reaction of low yield, and therefore it is of paramount importance to optimize the experimental conditions in order to be carried out industrially.

The purpose of this investigation was to use carbon activated spheres as a template, allowing to obtain hollow spheres of catalysts using an economically viable synthesis method. The VPO catalyst has a hollow and spherical shape due to the elimination of activated carbon from the porous matrix by using a thermal treatment. The activated carbon was prepared in order to obtain spherical particles which were used as template.

The removal of the template was carried out, because the ODH reaction temperatures are higher than the thermal decomposition temperature of carbon.

The samples were texturally characterized by N₂ adsorption and CO₂ at 77K and 273K, respectively. The catalysts were also characterized by X-Ray Diffraction (XRD) photoelectron spectroscopy and X-ray (XPS). Further characterization tests were carried out such as thermogravimetry (TG) and scanning electron microscopy (SEM) in order to evaluate the heat resistance and obtain information of the macroscopic morphology of VPO's.

The results of the catalytic activity study in the oxidative dehydrogenation of propane shows in general low conversions (less than 10%) but the selectivities of propylene are quite high, reaching a maximum value of 87.5%.

Keywords: Cellulose, HTC, VPO, propane ODH, propylene

RESUMO

No presente estudo prepararam-se catalisadores do tipo VPO (*Vanadium-Phosphorous-Oxygen*) impregnando metavanadato de amónio num carvão activado quimicamente com ácido fosfórico. Actualmente estes catalisadores são usados industrialmente na conversão de butano a ácido maleico.

Todavia, o interesse, no ponto de vista reaccional, foi o estudo da actividade catalítica de VPO's na desidrogenação oxidativa do propano (ODH), na medida em que se trata duma reacção de baixo rendimento, e, portanto, é da maior importância otimizar as condições experimentais de modo a poder ser realizada industrialmente.

O objectivo desta investigação foi a utilização de esferas de carvão activado como *template*, permitindo obter catalisadores de forma esférica e oca, utilizando um método de síntese economicamente viável. O catalisador de VPO apresenta forma esférica e oca, devido à eliminação do carvão activado da matriz porosa, utilizando um tratamento térmico. O carvão activado foi preparado de modo a obterem-se partículas esféricas que servissem de *template*.

Optou-se pela eliminação do *template*, porque as temperaturas da reacção ODH são superiores à temperatura de decomposição térmica do carvão.

As amostras foram caracterizadas texturalmente por adsorção de N₂ e CO₂ a 77K e 273K, respectivamente. Os catalisadores foram ainda caracterizados por Difracção de Raios-X (XRD) e Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X (XPS). Como análises complementares de caracterização, efectuaram-se ensaios de Termogravimetria (TG) e Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) para avaliar a resistência térmica e obter informação sobre a morfologia macroscópica dos VPO's.

Os resultados do estudo da actividade catalítica na reacção de desidrogenação oxidativa do propano mostram, no geral, conversões baixas (inferiores a 10%), contudo as selectividades de propileno são bastante elevadas, atingindo um valor máximo de 87.5%.

Palavras-Chave: Celulose, HTC, VPO, ODH de propano, propileno

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Desidrogenação oxidativa de propano (ODH)	2
1.2 – Os catalisadores VPO	3
2 – ENQUADRAMENTO TEÓRICO.....	9
2.1 – A técnica de Carbonização Hidrotérmica (HTC) na formação das esferas de carvão activado	9
2.2 – Técnicas de caracterização do catalisador	10
2.2.1 – Isotérmicas de N_2 e CO_2	11
2.2.2 - Espectroscopia fotoelectrónica de raio X (XPS)	16
2.2.3 - Difracção de raio X (XRD).....	17
2.2.4 - Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	17
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1 – Reagentes e gases utilizados	19
3.2 – Preparação do catalisador	19
3.2.1 - Preparação do template segundo a técnica de carbonização hidrotérmica (HTC) .	19
3.2.2 – Carbonização do suporte	21
3.2.3 – Lavagem do suporte.....	22
3.2.4 – Impregnação com a fase activa	22
3.2.5 – Calcinação do “template”	24
3.2.6 – Resumo e Nomenclatura.....	24
3.3 – Caracterização do catalisador.....	26
3.3.1 – Estrutura porosa	26
3.3.2 – Química superficial.....	27
3.3.3 – Estabilidade térmica	29
3.3.4 – Morfologia superficial	29
3.4 – Estudo da reacção de Desidrogenação Oxidativa do propano (ODH)	30
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	33

4.1 – Preparação do catalisador	33
4.1.1 – Rendimentos de activação do “template”	33
4.1.2 - Rendimentos de Calcinação	34
4.2 – Caracterização do catalisador	34
4.2.1 – Estrutura porosa	34
4.2.2 – Química superficial	37
4.2.3 – Estabilidade térmica	43
4.2.4 – Morfologia superficial	44
4.3 – Estudo da reacção de desidrogenação oxidativa do propano	49
5 – CONCLUSÕES e trabalho futuro	55
6 - Bibliografia.....	57
A – ANEXOS	59
A1 - Mecanismo de formação de partículas esféricas a partir de celulose por carbonização hidrotérmica (HTC).....	59
A2 – Isotérmicas de adsorção.....	60
A3 – TPD de CO e CO ₂ do suporte C2500	61
A4 – Espectros de XPS.....	62
A5 – Imagem SEM e diagramas EDS.....	64
A6 – Conversões e Selectividades de todas as experiências	65

Índice de Figuras

Figura 1: Representação esquemática do mecanismo de oxidação/redução de Mars-van Krevelen [5]	3
Figura 2: Esquema das diferentes etapas presentes na síntese de carvões activados. [10].....	5
Figura 3: Esquema da formação das várias fases de VPO. Adaptado de [10]	6
Figura 4 – Representação genérica da preparação de esferas ocas de VPO.	7
Figura 5: Esquema de uma esfera de carbono sintetizada por HTC usando celulose como precursor de carbono. Adaptado de [13].....	10
Figura 6: Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção. Adaptado de [14]	12
Figura 7: Ciclos de histereses. Adaptado de [14]	13
Figura 8: Autoclaves de aço inoxidável.....	20
Figura 9: Fotografia da estufa utilizada, modelo J. P. Selecta	21
Figura 10: Esquema resumo da preparação e denominação dos catalisadores VPO	25
Figura 11: Fotografia do equipamento ASAP2020 utilizado para a obtenção das isotérmicas..	27
Figura 12: Fotografia de um equipamento de XPS 5700C da marca Physical Electronics.....	28
Figura 13: Fotografia do microscópio electrónico modelo JSM 840 da marca JEOL.....	30
Figura 14: Fotografia do <i>Microactivity-Reference</i> da marca <i>PID Eng&Tech</i>	31
Figura 15: Isotérmica de adsorção-desorção de N ₂ a -196 °C para o carvão activado obtido mediante HTC	35
Figura 16: Isotérmicas de adsorção-desorção de N ₂ a -196 °C para o carvão impregnado com vanádio e para o carvão impregnado e calcinado	36
Figura 17: Espectros XPS da zona P2p das amostras C2500, 4VC2500 _{II} e 4VC2500 _{II} c	39
Figura 18: Desconvolução do espectro XPS da zona P2p para a amostra C2500	40
Figura 19: Desconvolução do espectro XPS da zona V2p para a amostra 4VC2500.....	41
Figura 20: Difractogramas de raios-X para as amostras impregnadas antes e depois de calcinadas.....	43
Figura 21: Curvas termogravimétricas das amostras impregnadas e do suporte.	44
Figura 22: Imagem SEM da amostra de suporte C2500 preparado por HTC (10 µm).....	45
Figura 23: Imagem SEM da amostra de <i>template</i> C2500 preparado por HTC (5 µm)	45
Figura 24: Imagem SEM da amostra de <i>template</i> C2500 preparado por HTC (1 µm)	46

Figura 25: Imagem SEM da amostra de 4VC2500II (10 μm).....	46
Figura 26: Imagem SEM da amostra de 4VC2500IIc (10 μm).....	47
Figura 27: Imagem SEM da amostra de 4VC2500IIc (10 μm).....	47
Figura 28: Imagem SEM e diagramas EDS realizados sobre uma linha da amostra 4VC2500IIc	48
Figura 29: Conversão de propano e selectividade de propileno para $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $W/F=0.075$ gcat.s.mL^{-1}	51
Figura 30: Conversão de propano e selectividade de propileno para $T = 575\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8=0.25$	52
Figura 31: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 4 ($\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 0.25$; $W/F = 0.075\text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=50\text{ g}$; $F=40\text{ mL/min}$).....	53
Figura 32: Representação gráfica da selectividade vs. Conversão ODH do propano. Os números na figura correspondem a catalisadores que contêm Vanádio como elemento activo principal. Dados referentes ao período de 2000 a 2006. [1].....	54
Figura 33: Mecanismo de formação de partículas esféricas a partir de celulose por carbonização hidrotérmica (HTC). Adaptado de [13].....	59
Figura 34: Isotérmicas de adsorção-desorção de N_2 a 77K para as amostras 6.7VC2500	60
Figura 35: Isotérmicas de adsorção-desorção de N_2 a 77K para as amostras 4VC2500	60
Figura 36: Espectros de TDP de CO e CO_2 para C2500.....	61
Figura 37: Espectros XPS da zona P2p das amostras C2500, 4VC2500 e 4VC2500 c	62
Figura 38: Espectros XPS da zona P2p das amostras C2500, 6.7VC2500 e 6.7VC2500 c	62
Figura 39: Desconvolução do espectro XPS da zona P2p para a amostra 4VC2500.....	63
Figura 40: Imagem SEM e diagramas EDS realizados sobre uma linha da amostra 6.7VC2500c	64
Figura 41: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 1 ($\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 0.5$; $W/F = 0.075\text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=50\text{ g}$; $F=40\text{ mL/min}$).....	65
Figura 42: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 2 ($\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 1$; W/F $= 0.075\text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=50\text{ g}$; $F=40\text{ mL/min}$)	65
Figura 43: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 3 ($\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 2$; W/F $= 0.075\text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=50\text{ g}$; $F=40\text{ mL/min}$)	66
Figura 44: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 5 ($\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 0.25$; $W/F = 0.096\text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=80\text{ g}$; $F=50\text{ mL/min}$).....	66

Figura 45: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 6 ($O_2/C_3H_8 = 0.25$; $W/F = 0.048 \text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=80 \text{ g}$; $F=100 \text{ mL/min}$)	67
Figura 46: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 7 ($O_2/C_3H_8 = 0.25$; $W/F = 0.12 \text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=100 \text{ g}$; $F=50 \text{ mL/min}$)	67

Índice de Tabelas

Tabela 1: Reacções que constituem a desidrogenação oxidativa do propano e respectivas entalpias	2
Tabela 2: volumes de ácido oxálico e as massas de carvão e de sal usados nas preparações das amostras	23
Tabela 3: Resumo das condições reaccionais das experiências realizadas	32
Tabela 4: Rendimentos de Calcinação das amostras	34
Tabela 5: Parâmetros estruturais obtidos das isotérmicas de adsorção de N ₂ e CO ₂	37
Tabela 6: Percentagens mássicas superficiais das amostras obtidas por XPS	38
Tabela 7: Distribuição das espécies de vanádio obtidas por desconvolução do espectro V2p .	42
Tabela 8: Conversão de propano e selectividade de produtos obtidas no estudo da reacção ODH utilizando a amostra 4VC2500 _{II} C	50

NOMENCLATURA

A_{BET} - Área de Brunauer-Emmet-Teller (m²/g).

A_{DR} - Área de super e ultramicroporos (m²/g).

A_t - Área externa (m²/g).

BE - Energia de ligação (Binding Energy) (eV)

BET - Brunauer, Emmett, y Teller

DTP - Desorção a temperatura programada.

F – Fluxo total volumétrico (mL/min)

HTC - Carbonização hidrotérmica

ODH – Desidrogenação oxidativa (Oxidative Dehydrogenation)

P/P₀ - Pressão relativa

P₀ - Pressão de saturação

ppm - Partes por milhão

SEM - Microscopia electrónica de varrimento (Scanning Electron Microscope)

S_i - Selectividade do composto i

SiC – carbeto de silício

TG - Termogravimetria.

V_{ads} - Volume adsorvido (cm³/g).

V_{DR} - Volume de super e ultramicroporos (cm³/g).

V_{mes} - Volume de mesoporos (cm³/g).

V_t - Volume de microporos (cm³/g).

VPO - Óxidos de vanádio e fósforo.

W – Massa de Catalisador (g)

W/F – Razão massa de catalisador, fluxo de reagentes (mg.min.L⁻¹)

W/W₀ - Massa relativa.

T – Temperatura (°C)

XPS - Espectroscopia fotoelectrónica de raios X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XRD – Difracção de raios X (X-Ray Diffraction)

λ - Comprimento de onda.

X – Conversão

1 – INTRODUÇÃO

Actualmente, grande parte da indústria petroquímica tem como base a utilização de olefinas como matéria-prima. Esta classe de hidrocarbonetos, também denominada por alcenos, é definida como uma cadeia linear de carbono e hidrogénio com uma única ligação dupla e representada pela fórmula C_nH_{2n} .

As duas olefinas mais usadas actualmente são o etileno e o propileno que, em conjunto, constituem a base do mercado dos produtos petroquímicos. A sua dupla ligação, altamente reactiva, torna a molécula de olefina ideal para se converter em muitos produtos de valor acrescentado. As olefinas são sobretudo utilizadas na produção de polímeros, tendo como objectivo a produção de plásticos (p.e. polietileno e polipropileno).

Presentemente, as olefinas são essencialmente obtidas pelos processos de craqueamento a vapor (*steam cracking*), craqueamento catalítico fluido (*Fluid catalytic cracking*) e desidrogenação catalítica de alcanos. Embora estes processos sejam amplamente utilizados, as suas limitações a nível energético, capacidades de produção insuficientes e problemas termodinâmicos motivaram a realização de pesquisas intensivas com a finalidade de desenvolver catalisadores para uma reacção alternativa, denominada desidrogenação oxidativa de alcanos (*oxidative dehydrogenation*, ODH).

Estes estudos têm revelado alguns avanços significativos tanto ao nível da catálise como ao nível das configurações dos reactores utilizados na reacção. Especialmente no caso do etano, os valores de rendimento de etileno obtidos com alguns catalisadores são comparáveis, ou até mesmo melhores, do que os valores correspondentes obtidos por craqueamento a vapor [1]. O caso do propano é um pouco diferente porque os melhores rendimentos conseguidos até hoje continuam longe de serem satisfatórios para aplicações industriais.

Embora o propileno tenha sido, desde sempre, uma das mais importantes matérias-primas para a indústria química, até aos anos de 1980 era produzido na íntegra como subproduto das reacções de craqueamento a vapor para produção de etileno e de craqueamento catalítico fluido para produção de gasolina de motor. A disponibilidade de propileno esteve dependente da procura de vários produtos que usam este reagente como matéria-prima. Em meados dos anos 1980, devido ao aumento da produção de polipropileno, acroleína e ácido acrílico [2], foi necessário desenvolver processos exclusivamente para produção de propileno. Uma alternativa encontrada foi usar a reacção de desidrogenação catalítica de propano, que começou a ser aplicada industrialmente, embora se obtenham menos rendimentos em comparação com os processos de craqueamento.

Relativamente aos processos de craqueamento, para além da procura de propileno ser superior à oferta, são processos economicamente muito exigentes. Os produtos têm de ser separados e

purificados para serem utilizados nas fábricas a jusante que requerem matérias-primas com um grau de pureza elevado [3].

Por outro lado, a reacção de desidrogenação catalítica do propano, que aparenta ser um processo simples, é extremamente complexa e acarreta algumas limitações. Trata-se de uma reacção altamente endotérmica, sendo necessárias altas temperaturas para obtenção de conversões razoáveis, e termodinamicamente limitada pelo equilíbrio. Adicionalmente, podem ocorrer reacções indesejadas de craqueamento térmico em simultâneo com a reacção principal causando a formação de alguns hidrocarbonetos, originando deposição de coque no catalisador e, consequentemente, diminuição da sua actividade [4]. Como resultado, é necessária uma frequente regeneração do catalisador.

1.1 – Desidrogenação oxidativa de propano (ODH)

Muitos dos problemas com a desidrogenação directa de propano poderiam ser superados se fosse possível oxidar *in situ* o hidrogénio libertado. [5]

Tabela 1: Reacções que constituem a desidrogenação oxidativa do propano e respectivas entalpias

	ΔH (kJ/mol)	Referências
$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	+124	[5]
$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O$	-242	[5]
$C_3H_8 + 0.5O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$	-118	[5]

Como se pode verificar na tabela 1, a reacção de formação de água é exotérmica e, consequentemente, favorável energeticamente devido à diminuição dos custos de aquecimento. Adicionalmente, o oxigénio também possui a vantagem de evitar a formação de coque nos poros do catalisador e assim evita todos os passos de regeneração do mesmo.

Contudo, os produtos desejados da reacção de desidrogenação oxidativa de alcanos leves são tipicamente mais reactivos do que os respectivos alcanos. Como os óxidos de carbono (monóxido e dióxido de carbono) são termodinamicamente mais estáveis do que as olefinas [6], ocorrem reacções consecutivas de oxidação do propileno formado, levando à formação dos respectivos óxidos. Este facto leva a uma diminuição da selectividade de propileno, com o aumento da conversão do propano.

De entre os muitos catalisadores utilizados para promover a reacção de desidrogenação oxidativa, os catalisadores suportados de óxidos de vanádio (VO_x) são uns dos mais estudados

na bibliografia, apresentando alguns resultados satisfatórios [1]. Nestes tipos de catalisadores a reacção ocorre segundo um mecanismo de oxidação/redução de Mars-van Krevelen, onde o propano reage com o oxigénio da rede originando lacunas de aniões seguindo-se a adsorção dissociativa de oxigénio e re-oxidação do catalisador (Figura 1). [7]

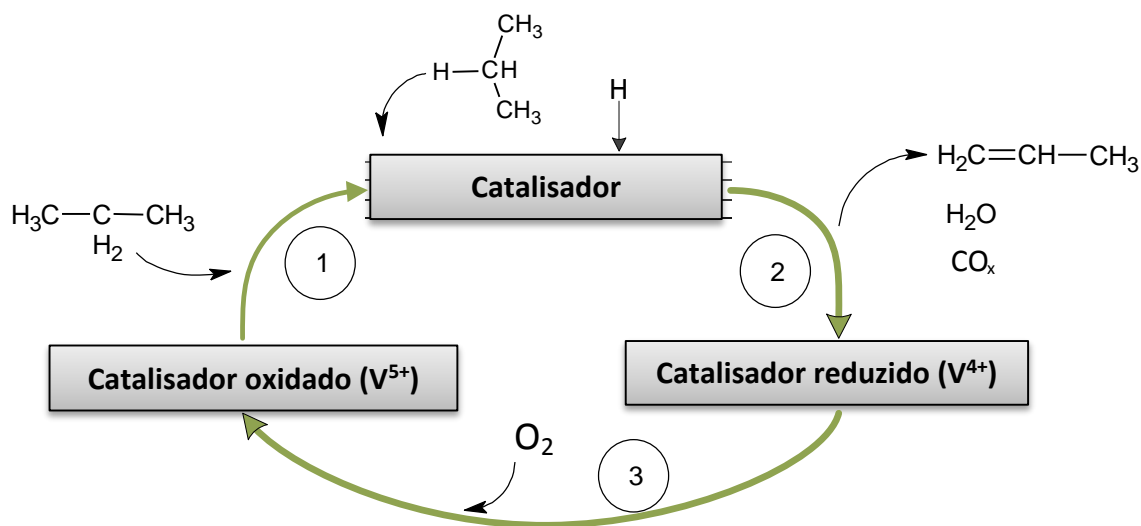


Figura 1: Representação esquemática do mecanismo de oxidação/redução de Mars-van Krevelen [5]

A selectividade para a formação de propileno é afectada pelos estados de oxidação das espécies de vanádio presentes na superfície do catalisador: quando maior a redução maior a selectividade, sendo que a presença de espécies V^{4+} é tida como uma mais-valia para este tipo de reacções. [1] [8]

Centros activos isolados são benéficos para a selectividade do propileno, contudo não cobrem completamente a superfície (suporte), onde os hidrocarbonetos podem ser adsorvidos e oxidar a CO_x , por isso, obtêm-se melhores resultados se toda a superfície do suporte for preenchida com espécies de vanádio bem dispersas, formando uma monocamada [9]. Contudo, a formação espécies poliméricas de vanádio podem conduzir à combustão do propileno. A presença de pequenas cristalites de V_2O_5 na monocamada não é desejada para a reacção de desidrogenação do propano porque diminuem a dispersão e diminuem o número de centros activos.

1.2 – Os catalisadores VPO

Como foi referido na secção anterior, os óxidos de vanádio (VO_x) são as espécies catalíticas que têm um papel importante na reacção de desidrogenação oxidativa do propano.

Contudo, estas espécies, como na maioria dos óxidos, apresentam baixas áreas superficiais e tendem a sinterizar, o que limita as suas propriedades catalíticas (número de centros activos, resistência mecânica, estabilidade química, etc.) [10]. Uma possível solução para estas limitações seria a utilização de um suporte catalítico. Não obstante, existem já materiais que podem ser usados como suportes (i.e. de sílica, alumina, zeólitos, óxido de zircónio, etc.) [1]. A necessidade de tornar sustentável a produção de suportes catalíticos, nomeadamente a nível económico, levou a comunidade científica a apostar num material alternativo - o carvão activado.

Define-se como carvão activado todo o material carbonoso que, uma vez submetido a um processo de activação, apresenta uma elevada porosidade e, consequentemente, uma grande área superficial. A sua principal característica é a elevada capacidade de adsorção.

Actualmente utilizam-se dois métodos de activação de carvões: a activação física e a activação química.

Entende-se por activação física, o emprego de agentes de gasificação a altas temperaturas (i.e. CO_2 , H_2O) sobre uma matéria carbonizada, de forma a maximizar o potencial de adsorção do material, isto é, aumentando a porosidade e área específica. Já a activação química compreende a aplicação de agentes químicos na superfície que, na prática, actuam na estrutura porosa interna do material, igualmente aumentando a área superficial e porosidade (Figura 2).

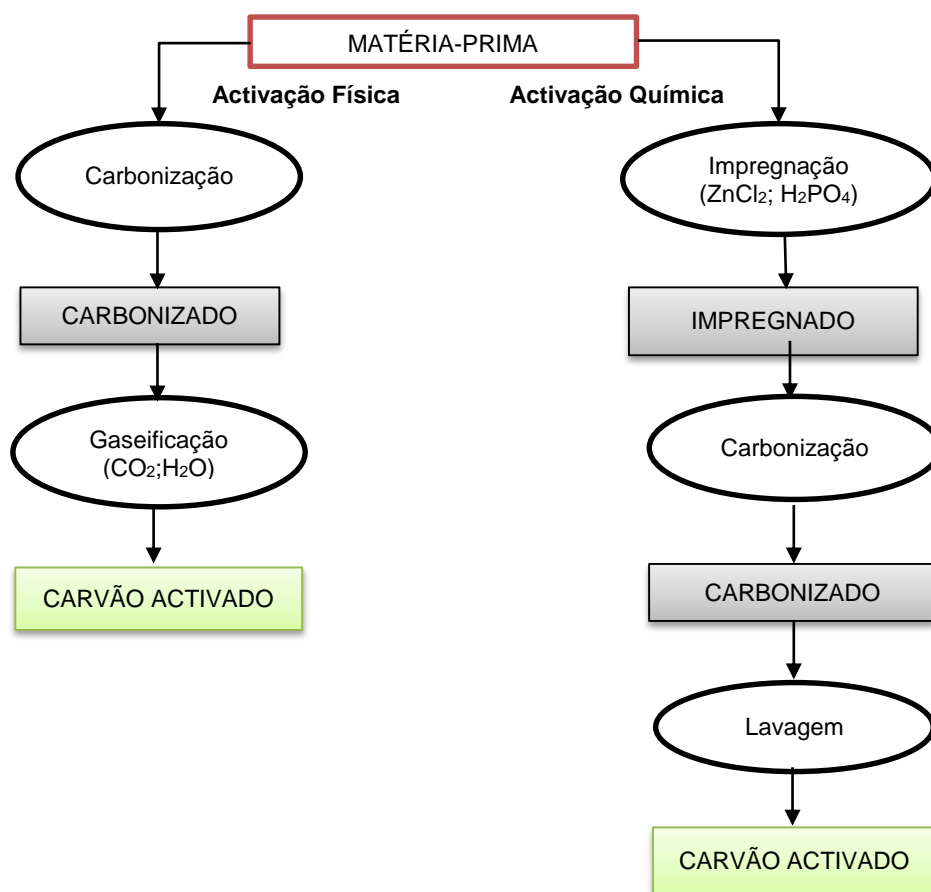


Figura 2: Esquema das diferentes etapas presentes na síntese de carvões activados. [10]

Portanto, os materiais carbonosos, uma vez activados, tornam-se atractivos como suportes catalíticos pois apresentam: área específica elevada, estabilidade química, e podem ser facilmente regenerados por gaseificação/oxidação do carvão. [11]

Outra vantagem encontrada nestes materiais é a oferta diversa e abundante de precursores, onde se incluem, por exemplo, os resíduos de biomassa, promovendo a reutilização e revalorização destes produtos. Com efeito, no âmbito desta dissertação, apostou-se no reaproveitamento da celulose comercial como precursor do carvão activado, não obstante existirem outras alternativas já utilizadas, como a lignina, caroços de azeitonas ou casca de laranja.

Contudo, os suportes de carvão activado estão sujeitos a gaseificação, formando CO ou CO₂ em atmosferas oxidantes, mesmo a temperaturas relativamente baixas.

Recentemente, o grupo de investigação de *Tecnología de residuos y medio ambiente* da Universidad de Málaga propôs a utilização de carvões dopados com fósforo como suportes de óxidos de vanádio de forma a obter complexos VPO [9] [11] [12]. Estes suportes prepararam-se por activação química com ácido fosfórico (H₃PO₄). Este processo de activação leva à formação de complexos de fósforo - COPO₃, CPO₃, C₃P - na superfície do carvão, que permanecem estáveis na superfície do carvão mesmo a altas temperaturas, conferindo uma alta resistência à

oxidação, formando uma barreira física e bloqueando os centros activos do carbono para a reacção de oxidação.

O comportamento catalítico de catalisadores suportados de óxidos de vanádio depende fortemente da natureza do suporte [9]. Ao introduzir-se as espécies VOx no carvão activado, observou-se uma interacção entre as espécies de vanádio com o fósforo presente na superfície, conduzindo à formação de complexos de vanádio-fósforo-oxigénio (VPO) dispersos do tipo α -VOPO₄ e (VO)₂P₂O₇ [9]. A quantidade de espécies reduzidas (V⁴⁺) de vanádio são mais elevadas quando se utilizam carvões activados com fósforo como suporte, em vez de óxidos. Este facto favorece bastante o comportamento catalítico dos VPO's, uma vez que as espécies V⁴⁺ são dominantes nos centros activos dos VPO's como (VO)₂P₂O₇. [9] Como referido anteriormente, a presença destas espécies é de extrema importância, quando se pretende um catalisador selectivo para a desidrogenação oxidativa do propano.

Existe uma variedade de fases VPO, que se diferenciam entre si, nomeadamente, pelo estado de oxidação do vanádio, grau de condensação de grupos fosfatos e presença de moléculas de água. Salienta-se ainda que a razão molar entre fósforo e vanádio, bem como o tipo de atmosfera usada na calcinação promove a formação de diferentes compostos de VPO e influencia significativamente a morfologia destes (Figura 3).

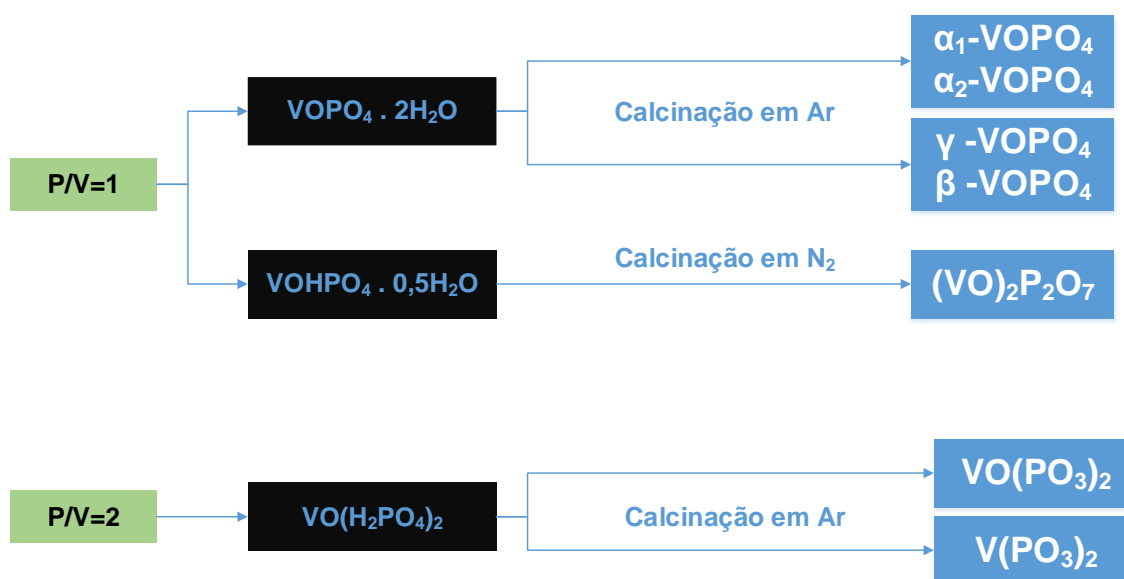


Figura 3: Esquema da formação das várias fases de VPO. Adaptado de [10]

A estrutura cristalina e a morfologia superficial dependem directamente do método de preparação, do precursor utilizado, assim como das condições operatórias de calcinação (tempo, atmosfera, temperatura). As fases VPO mais comuns são as geradas para uma razão molar P/V=1 (Fig. 3) – fosfato de vanádio dihidratado (VOPO₄·2H₂O) e hidrogenofosfato de vanádio semihidratado (VOHPO₄·0,5H₂O).

Com o objectivo de maximizar as propriedades texturais e expor as espécies de superfície dos VPO's à reacção a catalisar, prepararam-se catalisadores de VPO's com formato esférico. As esferas de VPO são ocas, isto é, após a impregnação das espécies activas, calcinou-se em ar a amostra, de forma a eliminar toda a matriz carbonosa, deixando apenas uma matriz porosa constituída somente pelo complexo VPO. A razão pela qual se fez este tratamento à amostra foi porque a temperatura da desidrogenação oxidativa do propano é superior à temperatura de gaseificação do carvão. O papel do carvão activado na preparação foi o de funcionar como “molde” à criação de uma matriz porosa de VPO de elevada área superficial, optimizando a difusão do propano no meio reaccional. Na figura 4 apresenta-se esquematicamente a metodologia usada.

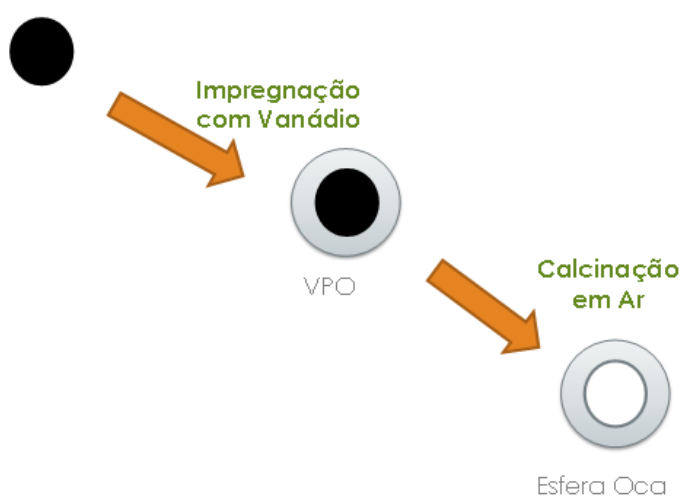


Figura 4 – Representação genérica da preparação de esferas ocas de VPO.

A síntese das esferas ocas de VPO usada neste estudo não é inédita. Usou-se uma metodologia que apresentou resultados satisfatórios num estudo anterior. [10]

A actividade e selectividade para propileno destes catalisadores foram testadas posteriormente na reacção de desidrogenação oxidativa de propano usando várias condições operacionais.

2 – ENQUADRAMENTO TEÓRICO

Este capítulo, aparte da introdução, tem como objectivo a exposição de alguns fundamentos teóricos, essenciais para a melhor compreensão do conteúdo da dissertação e das técnicas utilizadas.

2.1 – A técnica de Carbonização Hidrotérmica (HTC) na formação das esferas de carvão activado

Como foi referido anteriormente, hoje em dia os carvões activados são muito usados na indústria. No entanto, estes materiais podem apresentar elevados custos de produção, quando são obtidos a partir de precursores fósseis cuja activação é efectuada a altas temperaturas.

Por este motivo, a obtenção destes materiais usando recursos renováveis, como a biomassa, é fundamental. A conversão da biomassa por carbonização hidrotérmica (HTC), usando métodos distintos da clássica pirolise, permite ajustar a estrutura química e morfologia do carvão, tendo em vista as suas distintas aplicações.

Através da HTC é possível converter hidratos de carbono ou resíduos biomássicos em material carbonoso, utilizando água como meio de carbonização, a temperaturas médias (inferiores a 200°C), sob pressões geradas de forma autónoma [10].

O processo de HTC a baixas temperaturas é praticamente uma carbonização comum, mas realiza-se com velocidade muito mais elevada, diminuindo o tempo de reacções de algumas centenas de milhares de anos para apenas alguns minutos.

Este processo realizado a baixa temperatura permite gerar esferas coloidais carbonosas e monodispersas a partir de polissacáridos como a glucose, a sacarose, o amido ou a celulose.

Um estudo elaborado recentemente propõe um mecanismo reaccional para a síntese de aglomerados microesféricos de carbono (2-5µm), utilizando como fonte de carbono a celulose, usando a técnica de HTC a temperaturas entre 220 e 250 °C [13]. De acordo com esse mecanismo, a formação das esferas ocorre segundo os seguintes passos:

I – Hidrólise das cadeias de celulose;

II – Desidratação e fragmentação dos monómeros, resultantes da hidrólise da celulose, em produtos solúveis;

III – Polimerização ou condensação desses produtos solúveis;

IV – Aromatização dos polímeros formados;

V – Os compostos resultantes do passo anterior formam ligações entre si ficando com uma zona hidrofílica e outra hidrofóbica, sendo esta característica a responsável pelo arranjo das espécies formadas em forma de esfera (figura 5).

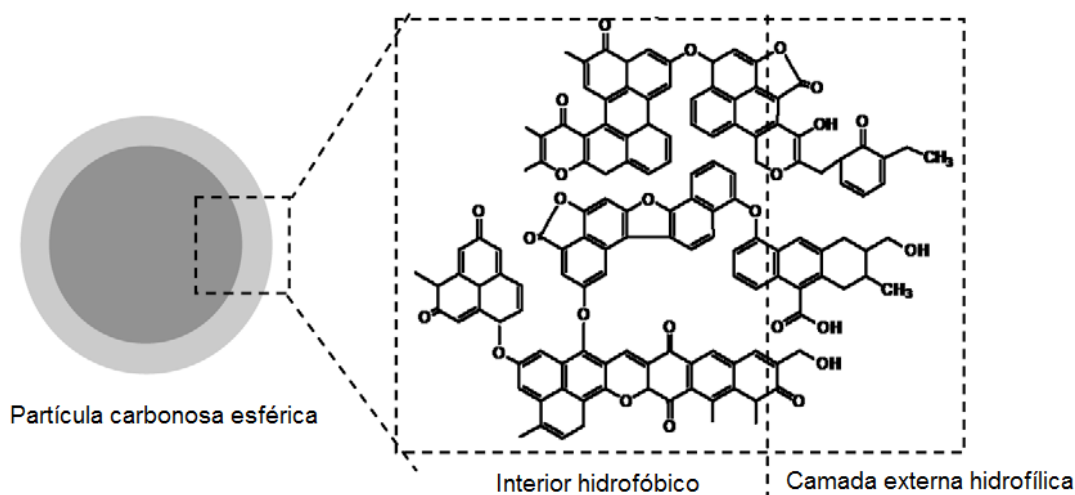


Figura 5: Esquema de uma esfera de carbono sintetizada por HTC usando celulose como precursor de carbono. Adaptado de [13]

O mecanismo está representado na íntegra em anexo (Anexo A1).

2.2 – Técnicas de caracterização do catalisador

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais características: actividade, selectividade e estabilidade. Estas características dependem da composição global, superficial, estrutural e morfológica do catalisador.

Assim sendo, uma vez obtidos os carvões activados e/ou os catalisadores finais, procedeu-se à caracterização dos mesmos utilizando técnicas que analisem os materiais tanto fisicamente como quimicamente.

A caracterização química consiste na identificação e quantificação dos elementos químicos (por Difracção de raios-X, XRD, e Espectroscopia fotoelectrónica de raios-X, XPS) e grupos funcionais presentes no catalisador (por Desorção a temperatura programada, TPD).

Por sua vez a caracterização física tem como finalidade avaliar a resistência térmica e caracterizar texturalmente os sólidos (a área superficial, o volume de poros e tamanho médio

dos poros). As técnicas utilizadas são: Termogravimetria (TG), Isotérmicas de N₂ e CO₂ e Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).

2.2.1 – Isotérmicas de N₂ e CO₂

Quando se mantém constante a temperatura num sistema adsorvente-adsorvato, a quantidade de gás que adsorve será dependente somente da pressão, podendo representar-se a quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa P/P_0 (onde P_0 representa a pressão de saturação do respectivo gás à temperatura a que se realiza a adsorção). Essa representação denomina-se de isotérmica de adsorção.

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os poros são classificados de acordo com o seu tamanho: microporos (diâmetro inferior a 2nm); mesoporos (diâmetro superior a 2nm e inferior a 50nm) e macroporos (diâmetro superior a 50nm).

O primeiro passo para a interpretação de uma isotérmica de adsorção é a análise da sua forma. A classificação proposta pela IUPAC [14] das isotérmicas e respectivos ciclos de histereses associadas estão representadas nas figuras 6 e 7.

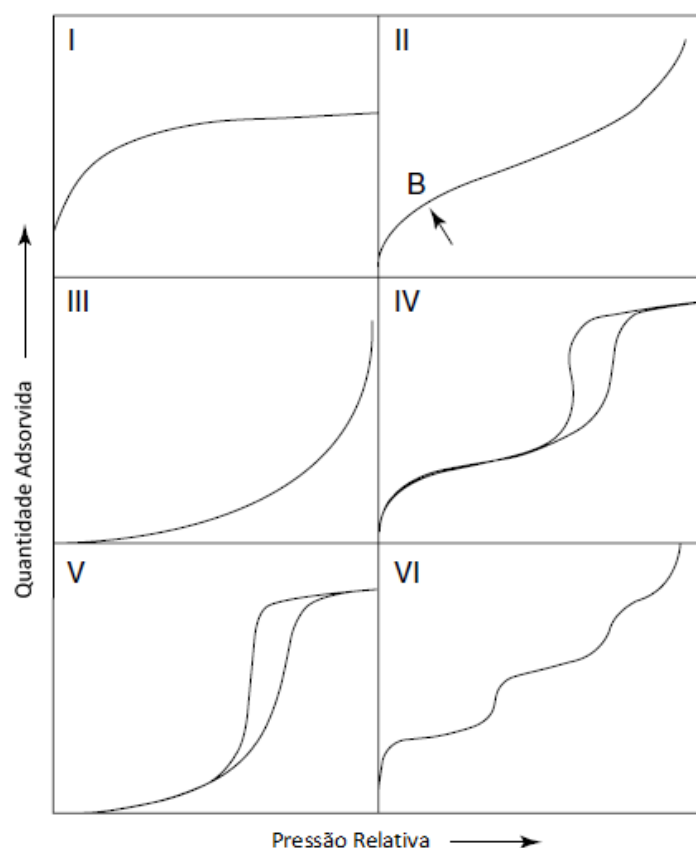


Figura 6: Tipos de isotérmicas de equilíbrio de adsorção. Adaptado de [14]

As isotérmicas do tipo I, típicas de materiais microporosos (sem outro tipo de poros), caracterizam-se pela existência de um patamar que começa a definir-se a pressões relativas baixas e que corresponde ao enchimento total dos poros, sendo a sua altura proporcional ao volume de microporos. [15]

As isotérmicas dos tipos II e III podem ocorrer em materiais não porosos ou macroporosos. Neste tipo de materiais a adsorção ocorre em multicamadas, na superfície geométrica das partículas (ou por condensação capilar no caso dos sólidos macroporosos). [15]

As isotérmicas do tipo IV e V são típicas de sólidos mesoporosos de geometria tal que permita a condensação capilar a pressões relativas inferiores à unidade (por exemplo, poros cilíndricos, cónicos, afunilados, etc.). O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com adsorvido no estado líquido [15]. Os fenómenos de histerese presentes nestas isotérmicas estão associados a diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e a evaporação do líquido nos poros.

Existem 4 tipos de ciclos de histereses, segundo a classificação da IUPAC, que estão associados à geometria dos poros.

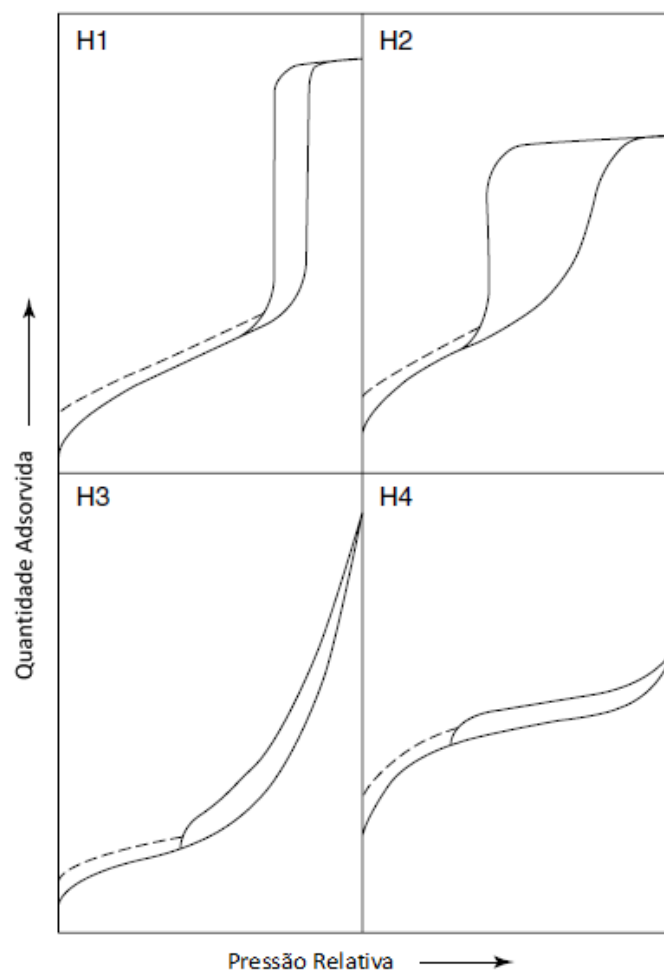


Figura 7: Ciclos de histereses. Adaptado de [14]

A presença de histereses do tipo H1 está normalmente associada a aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, sendo o modelo geométrico conveniente para os mesoporos o de cilindros abertos nas duas extremidades. [15]

Uma histerese do tipo H2 está associada aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros em forma de tinteiro. [15]

A histerese do tipo H3 está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. [15]

O tipo H4 está associado a poros estreitos em fenda, sendo que o carácter tipo I da isotérmica é indicativo da presença de microporosidade. [15]

As isotérmicas de adsorção permitem determinar vários parâmetros texturais (área específica, volume poroso, distribuição de tamanho de poros).

A determinação destes parâmetros permite fazer a comparação entre várias amostras.

Para a determinação da área específica de um catalisador o método mais utilizado é o método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), cuja equação na forma linear é a seguinte [15]:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n^a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C - 1)}{n_m^a \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Onde,

$\frac{P}{P_0}$ - Pressão relativa;

n^a - Quantidade de gás adsorvida à pressão relativa em equilíbrio (mol);

n_m^a - Número de moles necessário para cobrir a superfície com uma monocamada (mol);

C - Contante relacionada com a energia de adsorção da primeira camada.

O objectivo será encontrar o valor de n_m^a através da representação de $(P/P_0)/(n^a(1 - P/P_0))$ em função de P/P_0 , sendo que a gama de aplicação geralmente se situa no intervalo de P/P_0 entre 0.05 e 0.30. [15]

Depois de determinado o valor de n_m^a é possível calcular a área específica (S_{BET}) [15]:

$$S_{BET} = n_m^a \cdot N_A \cdot a_m$$

Onde,

n_m^a - Capacidade da monocamada (mol/g)

N_A - Número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_m - Área ocupada por uma molécula de adsorvido - para a molécula de azoto à temperatura de -196 °C $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$

A adsorção de azoto a -196 °C é normalmente utilizada para obter as isotérmicas de adsorção.

Outra forma de determinar a área específica e outros parâmetros texturais consiste na utilização de isotérmicas padrão.

Os métodos que envolvem a utilização destas isotérmicas consistem em comparar a isotérmica obtida experimentalmente com a respectiva isotérmica padrão. Existem diversas variáveis normalizadas que podem funcionar como padrão, quando representadas em função de P/P_0 . Contudo as mais utilizadas são as variáveis t (método introduzido por Lippens e de Boer) e α_s (método de Sing):

- $t = (n^a/n_m^a) \cdot \sigma$, espessura média do filme adsorvido, com σ = espessura de uma monocamada ($\sigma = 0.354 \text{ nm}$ para o azoto a -196 °C), [15]
- $\alpha_s = n_a/n_{0.4}^a$, onde $n_{0.4}^a$ é a quantidade adsorvida a $P/P_0 = 0.4$, [15]

Um método conveniente para detectar desvios entre o sólido em estudo e o padrão (que deve ser um material não poroso) consiste em traçar a curva- t (ou curva- α_s que é equivalente).

Se a isotérmica experimental for idêntica à isotérmica padrão, isto é, se no material em estudo só ocorrer adsorção em multicamadas, obtêm-se uma linha recta que passa na origem. Se existir condensação capilar há desvios relativamente ao padrão a pressões relativas elevadas, no entanto a presença de microporos origina desvios a pressões baixas.

Em todos os casos observa-se uma zona que será linear, que nos permite determinar os parâmetros texturais. Pode-se calcular a área externa do material (S) a partir do declive da recta, b_t (ou b_α):

$$S_t = b_t \cdot \sigma \cdot N_A \cdot a_m, \text{ onde } a_m = 0.162 \text{ nm}^2, \text{ para o azoto a } -196 \text{ °C [15]}$$

$$S_\alpha = b_\alpha \cdot (S/n_{0.4}^a)_{\text{padrão}}, \text{ onde } (S/n_{0.4}^a)_{\text{padrão}} = 6.45 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol [15]}$$

Quando estamos na presença de microporos, a ordenada na origem da recta é diferente de zero e representa a quantidade adsorvida que satura os microporos, podendo estimar-se o volume dos mesmos (V_t):

$$V_t = n_{0.0}^a \cdot V_M^l, \text{ sendo } n_{0.0}^a \text{ a ordenada na origem e } V_M^l \text{ o volume molar do adsorvato. [15]}$$

Se o material carbonoso a estudar tiver uma estrutura porosa composta, na sua maioria, por microporos estreitos, é indicada a utilização de isotérmicas de dióxido de carbono a 0 °C.

O tamanho das moléculas de CO_2 é muito parecido ao da molécula de N_2 , contudo, como um aumento da temperatura de adsorção há uma melhor difusão das moléculas de gás através da rede de poros, promovendo a difusão do CO_2 aos microporos mais estreitos (super e ultramicroporos) a uma temperatura de 0 °C.

Através da isotérmica de CO_2 obtém-se a área dos super e ultramicroporos (A_{DR}) e o volume de super e ultramicroporos (V_{DR}) aplicando o método de *Dubinin-Radushkevich*. [16]

Dubinin-Radushkevich propuseram uma equação geral para o preenchimento dos ultra e supermicroporos (n/n_p) [14]:

$$\frac{n}{n_p} = \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right]$$

Onde:

A – Equação de *Polanyi* para a “adsorção potencial” - $A = -RT \ln(p/p_0)$;

n – Quantidade de gás adsorvida a uma dada pressão;

n_p – Quantidade de gás adsorvida quando os poros estão preenchidos (quantidade máxima adsorvida);

E_0 – Energia característica para um vapor padrão;

β – Coeficiente de similaridade.

Representando $\log n$ em função de $\log^2(p_0/p)$ obtemos um gráfico linear cuja intercepção corresponde a $\log n_p$.

Sabendo o valor de n_p é possível determinar a área de super e ultramicroporos (A_{DR}) e o volume de super e ultramicroporos (V_{DR}).

2.2.2 - Espectroscopia fotoelectrónica de raio X (XPS)

A espectroscopia fotoelectrónica de raio X é uma técnica que permite detectar todos os elementos da tabela periódica, à excepção do hélio e do hidrogénio. Igualmente providencia a identificação de estados elementares de oxidação, bem como a estrutura electrónica das moléculas.

Contudo, devido ao baixo poder de penetração dos electrões, estes métodos só dão informação sobre a camada superficial do sólido correspondendo a uma profundidade de 20-50 Å. [10]

A espectroscopia fotoelectrónica regista a energia cinética dos electrões (constituintes da superfície do sólido) emitidos quando sujeitos a um feixe monocromático de raios X. O espectro resultante consiste, portanto, num gráfico do número de electrões (ou da potência do feixe de electrões) em função da energia de ligação (ou da frequência ou do comprimento de onda) dos electrões emitidos. [10]

A nível qualitativo, o XPS permite distinguir as espécies atómicas presentes na amostra através da comparação das energias dos picos presentes no espectro experimental com as energias de ligação dos electrões e dos elementos (valores tabelados). Quantitativamente, pode determinar-se a concentração atómica das distintas espécies presentes na camada superficial calculando a área de cada pico. Com efeito, na presente dissertação, estudaram-se as regiões dos espectros respeitantes aos elementos carbono, oxigénio, fósforo e vanádio.

A desconvolução dos picos permitiu identificar as espécies presentes nos catalisadores VPO e no suporte, os estados de oxidação do vanádio (V^{4+} , V^{5+}) e os tipos de ligações do fósforo.

Estudos anteriores mostraram que, para os catalisadores de VPO sintetizados de forma idêntica à descrita nesta dissertação, os tipos de ligação envolvendo os átomos de fósforo e as respectivas energias são [10]:

- Grupos C-O-PO₃ e/ou (C-O)₃PO: 134.4 eV
- Grupos C-PO₃ e C₂PO₂: 133.2 eV

- Grupos C_3PO : 132.1 eV

Relativamente às espécies de vanádio é importante determinar os estados de oxidação dominantes: um a uma energia de cerca 517.1 eV correspondente às espécies V^{5+} e outro a uma energia de cerca de 516.1 eV, que está associado às espécies V^{4+} .

2.2.3 - Difracção de raio X (XRD)

Esta técnica experimental possibilita o estudo e análise de materiais sólidos em estado cristalino através da utilização de uma radiação monocromática que incide na superfície e é posteriormente difractada.

Os raios X difractados são interceptados por detectores e a sua intensidade e posição são analisadas por modelos matemáticos (lei de Bragg) [15] para obter a representação das moléculas do material à escala atómica. O resultado dessa análise são representações gráficas da intensidade dos raios em função da variável 2θ (onde θ é o angulo de Bragg).

A relevância deste método, no âmbito deste estudo, está na possibilidade de identificação das fases de VPO presentes na superfície da amostra.

2.2.4 - Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Esta técnica utiliza-se para se conhecer a morfologia dos sólidos a uma escala micrométrica. Analisa-se a superfície da amostra, utilizando um feixe de electrões, segundo um modelo semelhante ao utilizado num tubo de raios catódicos.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão explicados os procedimentos de preparação das esferas ocas de óxidos de vanádio e fósforo (VPO's), bem como a sua caracterização e posterior utilização no estudo da reacção de desidrogenação oxidativa do propano.

As esferas ocas foram preparadas usando um *template* de carvão activado, sendo este posteriormente eliminado por calcinação, obtendo-se um catalisador de óxidos metálicos poroso, de morfologia esférica e oca (sem carvão no interior).

O suporte, preparado a partir de celulose, foi sintetizado através de tratamento hidrotérmico (HTC), que lhe conferiu as características pretendidas.

3.1 – Reagentes e gases utilizados

Para realizar todas experiências relacionadas com a preparação do suporte utilizou-se como precursor celulose comercial, α -celulose em pó (Sigma Aldrich), e como agente activante utilizou-se ácido ortofosfórico (H_3PO_4 , Sigma Aldrich, 85%, 1.685 g/cm³). Para a impregnação de vanádio o precursor usado foi metavanadato de amónio (NH_4VO_3 , Sigma Aldrich). Os gases usados foram propano, azoto, hélio e ar sintético, todos com pureza de 99.99% (Alphagaz™ de AirLiquid).

3.2 – Preparação do catalisador

3.2.1 - Preparação do *template* segundo a técnica de carbonização hidrotérmica (HTC)

O tratamento da celulose através da carbonização hidrotérmica foi levado a cabo em autoclaves, também chamados de “bombas” de digestão ácida ou reactores de pressão. As autoclaves são compostos por um recipiente interno de 125 ml de teflon, uma válvula de ruptura e um disco de corrosão (figura 8).



Figura 8: Autoclaves de aço inoxidável

As amostras foram preparadas a 200°C durante 16 horas e à pressão de 40 bar (autoclave).

O ácido ortofosfórico pode ser considerado um electrólito não volátil. A sua pressão de vapor é desprezável comparada com a da água na gama de temperaturas utilizadas nesta experiência, pelo que a pressão no interior da autoclave pode-se considerar como sendo a pressão exercida pela água [10].

No recipiente de teflon colocou-se pela referida ordem: a água, a celulose e o ácido ortofosfórico, deixando-se agitar durante cerca de 30 minutos.

Para os cálculos das quantidades a colocar no interior da autoclave tomou-se em consideração a pressão desejada no interior do mesmo (40 bar) e uma relação de impregnação em massa de celulose:H₃PO₄ de 1:2. Utilizaram-se 30 ml de água destilada, 4.9 ml de ácido e 3.5 g de celulose.

O recipiente de teflon é colocado no interior da autoclave e este é fechado, sendo posteriormente colocado no interior da estufa (figura 9) a 200°C, durante 16 horas.



Figura 9: Fotografia da estufa utilizada, modelo J. P. Selecta

Após o arrefecimento das autoclaves, o conteúdo foi vertido para copos de precipitado e submetido a uma secagem, utilizando uma estufa (figura 9), a 80°C durante 24 horas, com o objectivo de eliminar toda a fase líquida.

3.2.2 – Carbonização do suporte

Após concluído a secagem, pesaram-se os copos de precipitado e procedeu-se à activação por meio de uma carbonização. O *hidrochar* impregnada com ácido ortofosfórico foi colocada num cadinho no interior de um forno tubular (CARBOLITE FURNACES, modelo CFT 12/75, de 75 mm de diâmetro e 750 mm de comprimento) submetida a um fluxo contínuo de azoto de 150 cm³/min durante cerca de 30 minutos. Para manter a atmosfera livre de oxigénio no interior do forno é fundamental este procedimento que evita que a amostra gaseifique a altas temperaturas. Foi necessário manter o fluxo de azoto constante durante todo o processo de carbonização, inclusive durante o tempo de arrefecimento.

De seguida iniciou-se o aquecimento até aos 500 °C, utilizando uma velocidade de 10 °C/min, e manteve-se essa temperatura durante 2 horas. Posteriormente deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente no interior do forno, mantendo o fluxo de azoto constante.

Retirou-se a amostra e pesou-se, para se poder calcular o rendimento de carbonização.

3.2.3 – Lavagem do suporte

Durante a activação química ocorrida na carbonização, o ataque químico do ácido fosfórico criou porosidade no carvão activado. Contudo, os poros formados ficam obstruídos com ácido, sendo necessário proceder-se a uma lavagem do carvão de modo a eliminar o excesso de reagente de toda a superfície do mesmo.

Depois de pesar a amostra, esta foi lavada com água destilada a 60 °C num sistema de filtração sob pressão, utilizando um filtro de Büchner. A lavagem deu-se por terminada quando se atingiu um pH neutro (correspondente ao pH da água destilada utilizada para o efeito).

Por fim, o carvão foi uma vez mais submetido a uma secagem na estufa a 60 °C durante 24 horas, para retirar o excesso de água. Após a secagem, determinou-se o peso da amostra seca.

3.2.4 – Impregnação com a fase activa

Para a impregnação da fase activa do catalisador utilizou-se como precursor de vanádio o sal metavanadato de amónio (NH_4VO_3).

Utilizou-se uma quantidade de metavanadato de modo a obter uma dispersão de 4 átomos de vanádio por nm^2 de carvão. Esta dispersão corresponde à razão máxima que se pode utilizar de modo a evitar a formação de partículas cristalinas de V_2O_5 que causam um bloqueio da estrutura porosa e que prejudicam a actividade do catalisador [9]. A massa de sal vanadato utilizada foi calculada tendo em conta o resultado da estrutura porosa do suporte (A_{BET}) e a massa de carvão.

Preparou-se uma solução de ácido oxálico com uma concentração de 1M para dissolver o metavanadato e criar uma solução homogénea de modo a promover uma melhor dispersão dos grupos VPO na superfície do carvão. Num copo de precipitado, adicionou-se o sal ao ácido, agitando até a mistura adquirir as características desejadas.

De seguida, a esta mistura juntou-se o carvão activado e introduziu-se no evaporador rotativo a 80 °C até evaporar toda a fase líquida.

O produto sólido final foi colocado na estufa a 120 °C durante 24 horas para eliminar o que restou de água e de ácido oxálico.

Devido a erros na realização das experiências, além do catalisador pretendido, foram preparados catalisadores com dispersões que diferem dos 4 átomos de Vanádio por nm^2 de carvão. Estes não foram utilizados no estudo da reacção mas foram da mesma forma caracterizados.

Atribuíram-se as seguintes nomenclaturas para as amostras a caracterizar:

- a) Amostras mal preparadas
 - 4VC2500

Nota 1: Devido a perda de massa registada no evaporador rotativo, não foi possível conhecer-se a quantidade atómica de vanádio por unidade de área de superfície do carvão.

- 6,7VC2500

Nota 2: Devido a erro de cálculo, a quantidade de vanádio adicionada foi superior à necessária.

b) Amostra bem preparada

- 4VC2500_{II}

Na tabela 2 são indicados os volumes de ácido oxálico e as massas de carvão e de sal usados nas preparações das amostras.

Tabela 2: volumes de ácido oxálico e as massas de carvão e de sal usados nas preparações das amostras

Amostra	Massa de carvão (g)	Massa de NH₄VO (g)	Volume de H₂C₂O₄ (mL)
6.7VC2500	3.00	3.93	100
4VC2500	5.00	3.93	100
4VC2500_{II}	2.65	2.08	100

3.2.5 – Calcinação do “template”

O produto final desejado consiste em esferas porosas de óxidos de vanádio e fósforo (VPO) ocas. Para isso, é necessário uma etapa de calcinação para se retirar todo o material carbonoso do interior dos sólidos porosos.

A calcinação do *template* foi realizada no mesmo forno descrito anteriormente para a carbonização, utilizando-se uma temperatura de 450°C (com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min) e um fluxo de ar de 150 cm³/min STP durante 40 minutos. Terminado o tempo previsto, pesou-se a amostra final para posteriormente se calcular o rendimento desta etapa.

3.2.6 – Resumo e Nomenclatura

A amostra de carvão activado, preparada na autoclave, foi designada com a letra C, seguindo-se a relação de impregnação ácido fosfórico/celulose e por fim a temperatura a que foram carbonizadas. Depois de impregnada com vanádio, adicionou-se o prefixo xV que corresponde à dispersão de x átomos de vanádio por nanómetro quadrado de carvão. Para diferenciar as amostras antes e depois de calcinar, colocou-se a letra “c” nas amostras calcinadas.

Na figura 10 apresenta-se o esquema de preparação dos catalisadores.

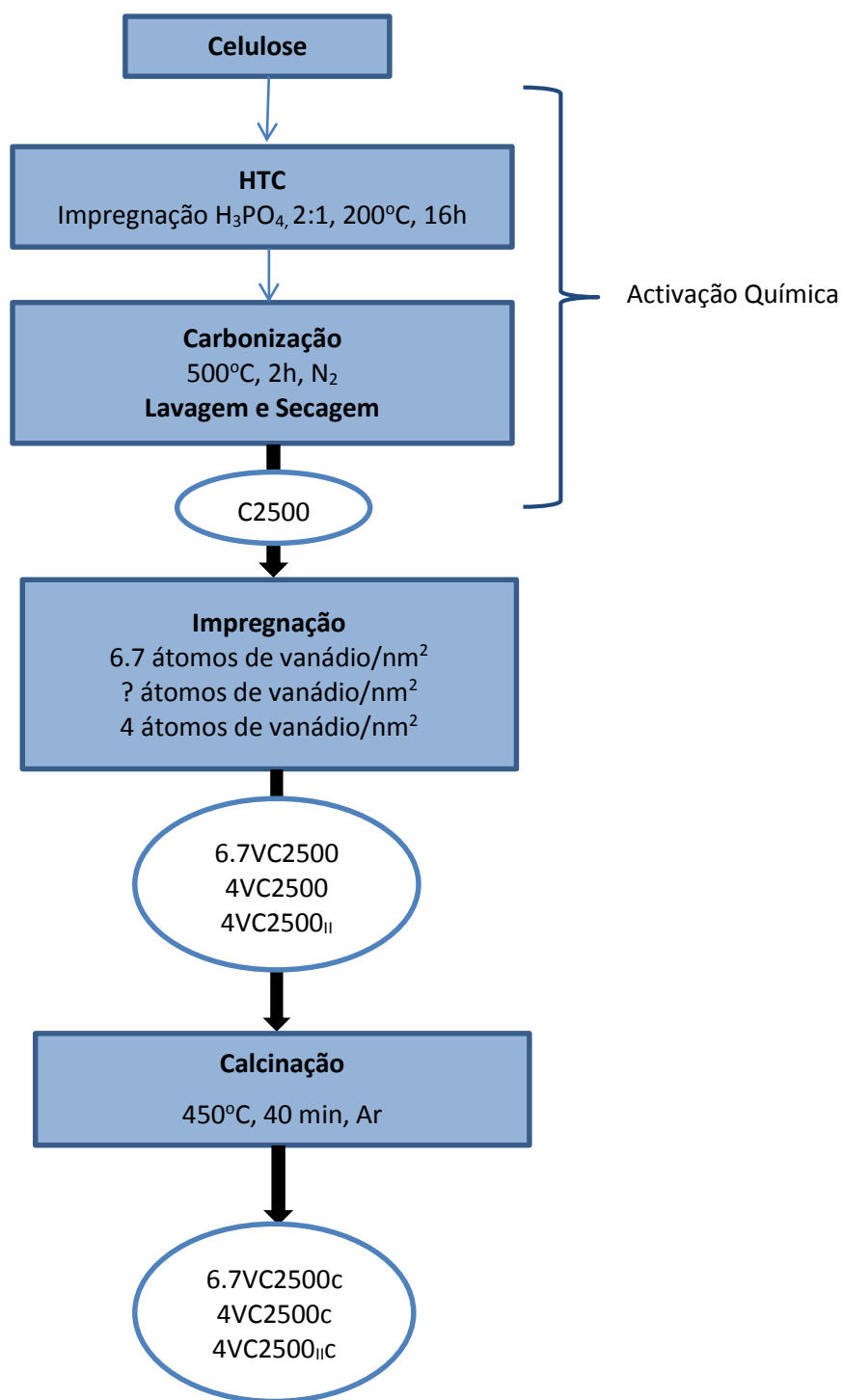


Figura 10: Esquema resumo da preparação e denominação dos catalisadores VPO

3.3 – Caracterização do catalisador

As técnicas de caracterização de estrutura porosa e de química superficial foram elaboradas pelos *Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI)* da *Universidad de Málaga*.

3.3.1 – Estrutura porosa

A estrutura porosa do catalisador foi caracterizada por adsorção-desorção de azoto e por adsorção de dióxido de carbono.

A adsorção-desorção de N_2 foi realizada a -196°C , que corresponde à temperatura de ebulição do azoto à pressão atmosférica (P_0), num aparelho da marca *Michromeritics Instruments Corporation* modelo ASAP2020, representado na figura 11.

Antes de iniciar a adsorção de N_2 desgaseificou-se o adsorvente a uma temperatura de 150°C , sob vácuo, durante 8 horas. Esta etapa é necessária para retirar todos os gases que possam estar fisissorvidos na superfície dos sólidos. Os dados obtidos foram tratados utilizando os programas ASAP2020 V3.01 e Excel. Para a adsorção de CO_2 procedeu-se do mesmo modo, mas utilizando uma temperatura de 0°C .

Da isotérmica de adsorção/desorção de N_2 determinou-se a área de superfície aparente (A_{BET}) aplicando a equação de Brunauer-Emmet-Teller, o volume de microporos (V_t) e a área externa de superfície, utilizando o método t , e o volume de mesoporos (V_{mes}) foi determinado segundo a diferença entre o volume adsorvido à pressão relativa de 0.95 e o volume de microporos (V_t). O volume de super e ultramicroporos (V_{DR}) e a área de super e ultramicroporos (A_{DR}) foram calculados aplicando o método de Dubinin-Radushkevich á isotérmica de adsorção de CO_2 .



Figura 11: Fotografia do equipamento ASAP2020 utilizado para a obtenção das isotérmicas

3.3.2 – Química superficial

A análise da química superficial foi levada a cabo por meio de espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS), por difracção de raios-X (XRD) e por dessorção a temperatura programada (TPD).

A técnica de XPS permite detectar todos os elementos da tabela periódica, com excepção do hidrogénio e do hélio, tendo sido aplicada a todas as amostras preparadas. O equipamento utilizado foi o modelo 5700C da marca PHYSICAL ELECTRONICS™ com uma radiação Mg K α de 1253.6 eV. Para a análise dos picos do espectro usou-se como referência a posição do pico C1s, a que corresponde uma energia de ligação de 284.5 eV. (figura 12)

Para o tratamento dos dados obtidos utilizou-se o programa Multipak V8.2B. Com esta ferramenta foi possível obter-se as concentrações atómicas de todas as amostras e, a partir destes, calcularam-se as percentagens mássicas dos elementos detectados nas amostras.



Figura 12: Fotografia de um equipamento de XPS 5700C da marca Physical Electronics

Depois de conhecida a composição química dos vários elementos do catalisador, é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos. Para isso utilizou-se o método da difracção de raios-X (XRD). Os espectros foram adquiridos utilizando um difractómetro Philips X'Pert PRO MPD com ampola de cobre. As medidas foram realizadas entre $2\theta = 5^\circ$ e 80° durante 37 minutos, com um passo de 0.017° . A radiação incidente foi de 45 kV e 40 mA. As medidas foram colocadas num goniómetro.

A fim de identificar os grupos de oxigénio presentes na superfície do carvão activado C2500, caracterizou-se esta amostra por termodesorção a temperatura programada (TPD).

Os perfis de TPD foram obtidos utilizando um reactor tubular de quartzo com cerca de 4 mm de diâmetro interno e 40 cm de comprimento, este foi colocado no interior de um forno tubular eléctrico conectado a um controlador de temperatura.

Pesaram-se 100 mg de amostra de C2500 e colocaram-se no interior do reactor. Depois de instalado o reactor, e usando um caudal de 200 mL/min de azoto, aumentou-se a temperatura do forno até aos 900°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min .

As quantidades de CO e CO₂ dessorvidas pelo catalisador foram determinadas por espectroscopia de massa.

3.3.3 – Estabilidade térmica

A análise da estabilidade térmica, para as amostras não calcinadas do catalisador, foi determinada por termogravimetrias (TG). Essa experiência foi realizada numa termobalança, sendo o objectivo medir a variação do peso da amostra com o aumento de temperatura.

Colocaram-se 10 mg de catalisador num pequeno recipiente (com cerca de 1cm de altura e 0.5 cm de diâmetro) que se conectava por uma vareta de quartzo a uma balança de metal com um contrapeso. O recipiente foi vedado com um invólucro de vidro, onde se fez circular um fluxo contínuo de ar sintético com um caudal de 150 cm³/min. Utilizando um forno tubular (da marca Severn Furnaces Limited, modelo TF 38-3-IZ-N), conectado a um controlador de temperatura, que cobria todo o invólucro de vidro, atingiu-se uma temperatura de 900°C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Os dados relativos à variação do peso no interior do recipiente de quartzo com o aumento da temperatura foram adquiridos num computador, utilizando um programa de recolha de dados *GW Basic*.

Esta técnica foi aplicada apenas às amostras não calcinadas, com o objectivo de determinar a temperatura de calcinação da fase carbonosa e avaliar a influência da quantidade de vanádio na resistência térmica do catalisador.

3.3.4 – Morfologia superficial

A morfologia superficial dos catalisadores preparados foi analisada por Microscopia Electrónica de Varrimento, SEM (*Scanning Electron Microscopy*).

O microscópio electrónico utilizado foi o modelo JSM 840 da marca JEOL (figura 13) e que opera a uma voltagem elevada de entre 20 e 25 kV.



Figura 13: Fotografia do microscópio electrónico modelo JSM 840 da marca JEOL

3.4 – Estudo da reacção de Desidrogenação Oxidativa do propano (ODH)

Após a síntese do catalisador, efectuou-se o estudo da reacção de desidrogenação oxidativa do propano, com o objectivo de se avaliar o comportamento do catalisador 4VC2500cII na conversão de propano e na selectividade de propileno.

O estudo da reacção foi realizado num reactor laboratorial automático controlado por computador, *Microactivity-Reference* da marca *PID Eng&Tech* (Figura 14). Esta unidade inclui: um reactor de quartzo tubular (40 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro interior) inserido num forno cilíndrico que por sua vez se encontra no interior de uma *hot box* ($T_{\max}=170\text{ }^{\circ}\text{C}$); um sistema de *bypass* e controladores de fluxo e de temperatura.

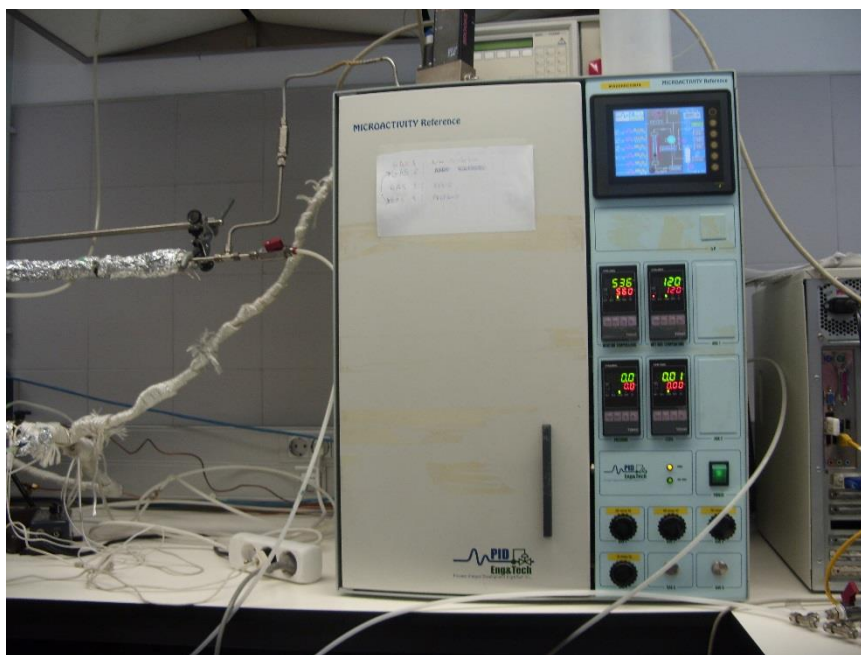


Figura 14: Fotografia do *Microactivity-Reference* da marca *PID Eng&Tech*

A monitorização dos reagentes e dos produtos da reacção na corrente de saída foi conseguida através da utilização de um cromatógrafo de gases da marca Agilent, modelo 490 micro-GC, equipado com colunas PPQ, 5A, Molsieve e Wax. O equipamento permitiu uma recolha de dados a cada 3 minutos, aproximadamente.

Todas as experiências foram realizadas seguindo as seguintes etapas: pesar o catalisador, inseri-lo no reactor de quartzo e de seguida no *Microactivity*; passar o fluxo de reagentes pelo *bypass* para registar as concentrações iniciais; mudar o fluxo para o reactor e, por fim, aumentar a temperatura em degraus (a uma velocidade variável), com patamares a cada 50°C.

Salienta-se que, devido às elevadas temperaturas usadas, utilizou-se somente catalisador calcinado que, como não possuía matéria carbonosa, não desactiva por combustão nestas condições.

Para um controlo mais eficaz da temperatura, ao leito fixo de catalisador, adicionou-se uma determinada quantidade de carbetto de silício (CSi, 200-500 μm). Tendo sido o mesmo anteriormente testado numa reacção, para se averiguar a sua reactividade nas condições utilizadas. A conclusão retirada dessa experiencia foi que o CSi só reagia a partir dos 600 °C, temperatura máxima utilizada, não tendo qualquer influência na reacção.

Foram realizadas várias experiências variando-se os seguintes parâmetros: massa de catalisador (W), fluxo total de reagentes (F), razão massa de catalisador e fluxo de alimentação (W/F) e proporção de oxigénio e propano ($\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$).

Na tabela 3 encontram-se resumidas as condições experimentais referentes a cada ensaio realizado.

Tabela 3: Resumo das condições reaccionais das experiências realizadas

Experiência	Temperatura final (°C)	O₂/C₃H₈	W/F (gcat..s.mL⁻¹)	W (mg)	F (mL/min)
1	600	0.5	0.075	50	40
2	550	1	0.075	50	40
3	550	2	0.075	50	40
4	600	0.25	0.075	50	40
5	600	0.25	0.096	80	50
6	600	0.25	0.048	80	100
7	600	0.25	0.120	100	50

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da componente experimental deste estudo.

4.1 – Preparação do catalisador

4.1.1 – Rendimentos de activação do “template”

Após a adição do agente activante (ácido fosfórico) à celulose, no processo HTC, as amostras de material carbonoso foram submetidas a uma carbonização de acordo com o que foi descrito na parte experimental.

Devido à grande quantidade de material de carbono sintetizado, realizaram-se 8 carbonizações, tendo sido de **72.1%** o rendimento médio obtido:

Este resultado é semelhante ao obtido em estudos anteriores pelo grupo de investigação, obtendo-se material carbonoso com as mesmas características do C2500 e usando a mesma metodologia [10].

Calculou-se também o rendimento global para a preparação dos carvões activados de celulose através da relação entre a massa final de carvão obtida e a massa inicial de matéria-prima ou precursor de carbono:

$$\%Rendimento\ Global = \frac{massa\ de\ carvão\ activado\ final}{massa\ de\ celulose\ total} \times 100 = \mathbf{24.0\%}$$

O rendimento global ficou ligeiramente aquém do esperado, uma vez que anteriormente foram conseguidos rendimentos superiores [10].

Como o rendimento de carbonização corresponde ao esperado, podemos assumir que deverá ter ocorrido uma perda de massa considerável na etapa de lavagem do carvão.

A etapa de lavagem geralmente é considerada uma etapa crítica que afecta consideravelmente o rendimento global.

O tamanho reduzido de algumas partículas (muitas vezes com dimensões de pós) leva a que estas escoem da base do filtro de cerâmica juntamente com a água de lavagem e, consequentemente, não fiquem retidas no papel de filtro.

4.1.2 - Rendimentos de Calcinação

Como forma de sintetizar uma esfera oca de VPO, realizou-se uma calcinação segundo método descrito no procedimento experimental.

As condições de calcinação utilizadas para as amostras (4VC2500, 4VC2500_{II} e 6.7VC2500) foram baseadas em estudos efectuados anteriormente pelo grupo de investigação que, após vários ensaios, concluiu que as condições descritas no procedimento experimental seriam as condições optimizadas. [10].

Tabela 4: Rendimentos de Calcinação das amostras

Amostra	Rendimento de Calcinação
6.7VC2500c	35.4%
4VC2500 _{II} c	39.4%
4VC2500c	44.2%

Observando os resultados apresentados na tabela 4, podemos concluir que a quantidade de vanádio afecta o rendimento da calcinação. Quanto maior a quantidade de espécies de vanádio presentes na superfície do catalisador, menor o rendimento resultante.

O excesso de vanádio na superfície, como no caso da amostra 6.7VC2500, provoca a formação de fases cristalinas V_2O_5 na superfície do catalisador o que, consequentemente, origina uma forte diminuição da resistência à oxidação [9].

4.2 – Caracterização do catalisador

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos, considerados relevantes, relativos à caracterização do catalisador.

4.2.1 – Estrutura porosa

A partir das isotérmicas de azoto a -196 °C e de dióxido de carbono a 0 °C, caracterizaram-se as estruturas porosas das amostras antes e depois de calcinar: pelo método de B.E.T. calculou-se a área específica (A_{BET}); a área externa (A_t) e o volume de microporos (V_t) determinaram-se mediante o método- t ; as áreas e volumes de super e ultramicroporos (A_{DR} , V_{DR}) foram calculados, tendo como base as isotérmicas de CO_2 , através do método de *Dubinin-Radushkevich* e,

adicionalmente, foi calculado o volume de mesoporos (V_{mes}) pela diferença entre o volume de azoto adsorvido à pressão relativa de 0.95 (considerado como o volume total) e o volume microporoso.

Como somente as representações gráficas das isotérmicas de N_2 fornecem informações relevantes relativamente ao tipo de poros presentes no material, apenas estas são apresentadas aqui.

Na figura 15 mostra-se a isotérmica de adsorção-desorção para o carvão activado obtido mediante HTC, C2500. Como seria de esperar, este material apresenta uma estrutura porosa muito desenvolvida resultante da activação química com o ácido fosfórico.

O carvão C2500 apresenta uma isotérmica do tipo mista (I e IV), característica de sólidos com estrutura microporosa e com alguma mesoporosidade. O patamar que se observa a pressões relativas intermédias refere-se ao preenchimento dos microporos, enquanto o aumento exponencial da quantidade adsorvida a pressões relativas mais elevadas indica-nos a presença de mesoporosidade, confirmada pela existência de um ciclo de histerese.

Estas características texturais eram esperadas para uma relação de impregnação fósforo/celulose 2/1 [10]. A quantidade utilizada de ácido fosfórico tem como consequência a formação de ésteres de fosfato que, quando se incorporam na matriz carbonosa, originam uma dilatação da estrutura, aumentando o tamanho dos poros.

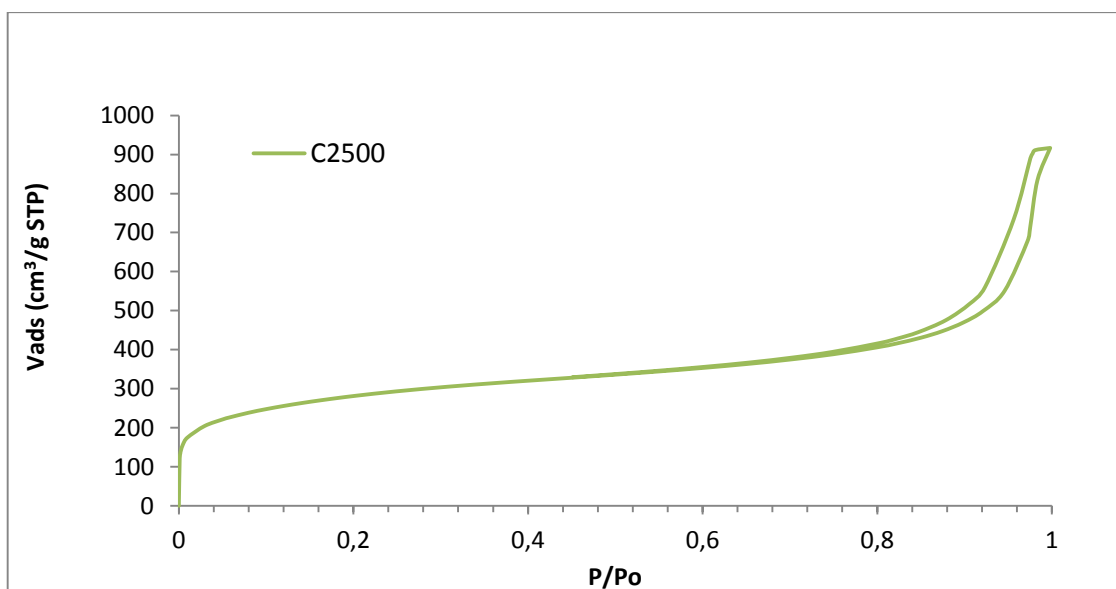


Figura 15: Isotérmica de adsorção-desorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o carvão activado obtido mediante HTC

Na figura 16, apresentam-se as isotérmicas de adsorção-desorção para os catalisadores 4VC2500_{II} e 4VC2500_{IIc} (as restantes isotérmicas referentes aos outros catalisadores sintetizados encontram-se em anexo).

Em concordância com os resultados obtidos para o suporte C2500 as isotérmicas dos 4VC2500 II têm a mesma configuração. Todavia, observa-se que, ao depositar-se vanádio, produz-se uma redução do volume de N₂ adsorvido. Esta diminuição explica-se pela obstrução dos poros devido à presença de óxido de vanádio (V₂O₅). A dispersão de 4 átomos de vanádio por nm² de carvão é o limite de dispersão de espécies VO_x sobre materiais carbonosos, calculado por espectroscopia de *Raman*, ou seja, é a quantidade máxima de vanádio que se pode utilizar para manter as espécies VO_x dispersas na superfície. [9] Como se pode verificar pela isotérmica do catalisador com uma quantidade superior de vanádio (em anexo), 6.7VC2500, a quantidade de azoto adsorvida é muito menor do que a adsorvida no 4VC2500II, o que comprova que os óxidos de vanádio estão presentes em maior quantidade, bloqueando uma grande parte dos poros.

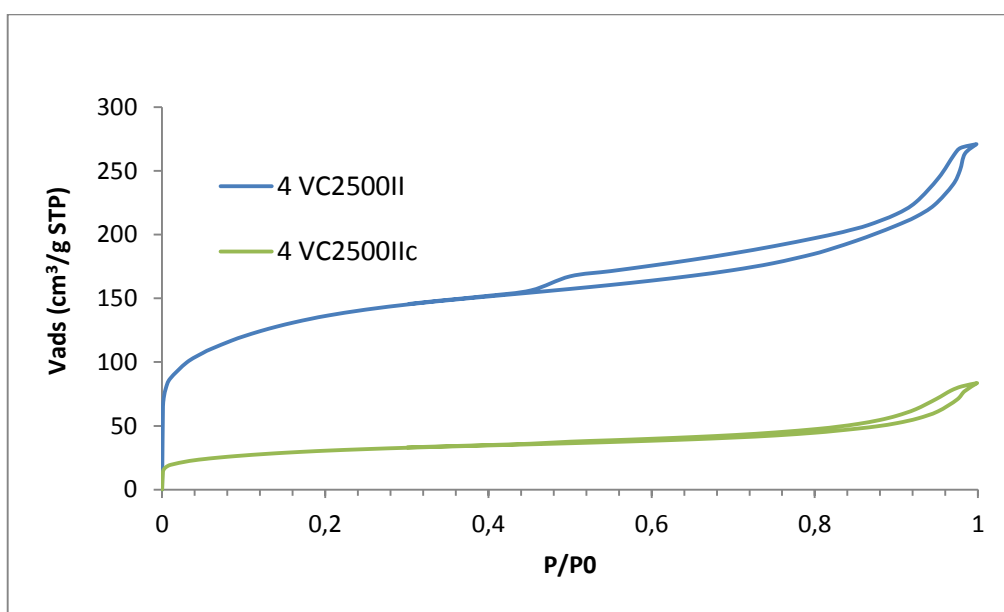


Figura 16: Isotérmicas de adsorção-desorção de N₂ a -196 °C para o carvão impregnado com vanádio e para o carvão impregnado e calcinado

Relativamente à amostra calcinada podemos ver observar que a estrutura apresenta tanto microporosidade como mesoporosidade. Podemos observar também, pela tabela 5, que se obtém uma área de BET de 109 m²/g. Isto pode dever-se ao facto de, mesmo após a calcinação, ainda existirem vestígios de carvão, como se poderá verificar nos resultados do XPS mais adiante.

A tabela 5 apresenta os parâmetros texturais obtidos através do tratamento das isotérmicas de N₂ (-196 °C) e CO₂ (0 °C).

Verifica-se que a impregnação de vanádio na verdade afecta ligeiramente a estrutura porosa do catalisador, mas, mesmo assim os valores obtidos para os carvões impregnados, principalmente para o 4VC2500II, são bastante satisfatórios. Pelas razões já referidas, seria de esperar que

quanto menor fosse a quantidade de vanádio, maior a área de BET e o volume de poros. Contudo, os resultados obtidos para o 4VC2500 não revelaram essa tendência.

Relativamente aos calcinados, obtiveram-se resultados bastante satisfatórios para as amostras 4VC2500c e 4VC2500II c, que apresentam áreas específicas ligeiramente inferiores às das suas respectivas amostras de partida, $A_{BET}=114 \text{ m}^2/\text{g}$ e $A_{BET}=109 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente.

Tabela 5: Parâmetros estruturais obtidos das isotérmicas de adsorção de N_2 e CO_2

Amostra	Isotérmica de N_2						Isotérmica de CO_2	
	A_{BET} (m^2/g)	A_t (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	A_{DR} (m^2/g)	V_{DR} (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	A_{DR} (m^2/g)	V_{DR} (cm^3/g)
C2500	1011	301	0.328	1099	0.391	0.142	425	0.170
6,7VC2500	114	27	0.040	145	0.051	0.046	83	0.033
4VC2500II	487	116	0.167	502	0.179	0.058	302	0.121
4VC2500	218	51	0.076	225	0.080	0.026	176	0.070
6,7VC2500c	59	25	0.016	64	0.023	0.012	50	0.020
4VC2500IIc	109	32	0.035	113	0.040	0.016	76	0.030
4VC2500c	114	31	0.036	145	0.051	0.049	83	0.033

Podemos concluir que a amostra que apresentou os resultados mais satisfatórios foi a 4VC2500II. Esta tem características texturais adequadas para promover a reacção. No entanto a amostra usada como catalisador foi a obtida por calcinação (4VC2500IIc).

4.2.2 – Química superficial

Seguidamente serão apresentados e discutidos os resultados referentes às técnicas de Espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS) e de Difracção de raios-X (XRD).

Os resultados da TPD do suporte C2500 são apresentados em anexo (A3). As curvas de desorção de CO e CO_2 apresentam a forma característica dos carvões activados com ácido fosfórico [17]. A activação com ácido fosfórico origina quantidades significativas de grupos de elevada estabilidade térmica, que desorvem na forma de CO a altas temperaturas. [17]

4.2.2.1 - *Espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS)*

A técnica de XPS permite realizar uma análise química da superfície dos materiais.

Como referido anteriormente, no capítulo do enquadramento teórico, esta técnica permite um estudo tanto a nível qualitativo como a nível quantitativo dos elementos presentes na amostra.

A análise de XPS permitiu não só detectar os elementos carbono, oxigénio, fósforo, azoto e vanádio, como também identificar e quantificar as fases mais significativas, que neste caso são as que incluem ligações com fosforo e vanádio.

Na tabela 5 encontram-se quantificados os elementos presentes na superfície das amostras.

Como seria de esperar, as amostras calcinadas têm um teor muito inferior de carbono em comparação com as não calcinadas. Para as amostras impregnadas com vanádio, verificamos um aumento considerável de azoto, que certamente provém do metavanadato (NH_4VO_3) utilizado como precursor. Também o aumento do teor de oxigénio é bem visível após a impregnação, o que confirma a presença de óxidos de vanádio na superfície, sendo essa presença muito mais significativa na amostra que tem a relação de impregnação de vanádio superior (6.7VC2500).

Tabela 6: Percentagens mássicas superficiais das amostras obtidas por XPS

Amostra	Percentagens Mássicas				
	%C	%O	%P	%N	%V
C2500	89.13	7.51	2.59	0.78	0.00
6.7VC2500	35.43	40.29	1.26	5.38	17.65
4VC2500_{II}	49.96	28.12	1.19	4.73	16.00
4VC2500	44.82	32.92	2.33	6.51	13.42
67VC2500c	18.64	36.04	3.70	1.57	40.05
4VC2500_{II}c	18.59	35.32	3.17	3.91	39.00
4VC2500c	25.29	33.45	6.40	3.80	31.07

Nas amostras calcinadas verifica-se que a quantidade de azoto e carbono diminuiu consideravelmente, como seria de esperar, e que houve um aumento do teor de vanádio e de fósforo. Contudo, a percentagem de carbono que permanece depois da calcinação é superior ao previsto. Isto indica que, provavelmente o material tenha ficado mal calcinado e que nas esferas de VPO ainda existiam vestígios do suporte.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos pelo grupo de investigação, pelo menos no que diz respeito à síntese do 4VC2500_{II} e respectivo calcinado.

Para analisar com detalhe a química superficial, estudaram-se as regiões espectrais correspondentes a P2p e V2p das amostras. Apresentam-se apenas os espectros considerados relevantes, nomeadamente um exemplo de desconvolução para cada espectro P2p e V2p, técnica através da qual foi possível identificar as ligações dos distintos elementos.

Na figura 17 apresentam-se as bandas de fósforo das amostras 4VC2500 juntamente com a banda do suporte C2500. Observando o gráfico constata-se que nas três amostras estão presentes os mesmos grupos funcionais de fósforo, uma vez que a morfologia das curvas é praticamente a mesma, verificando-se apenas uma ligeira variação na concentração dos mesmos.

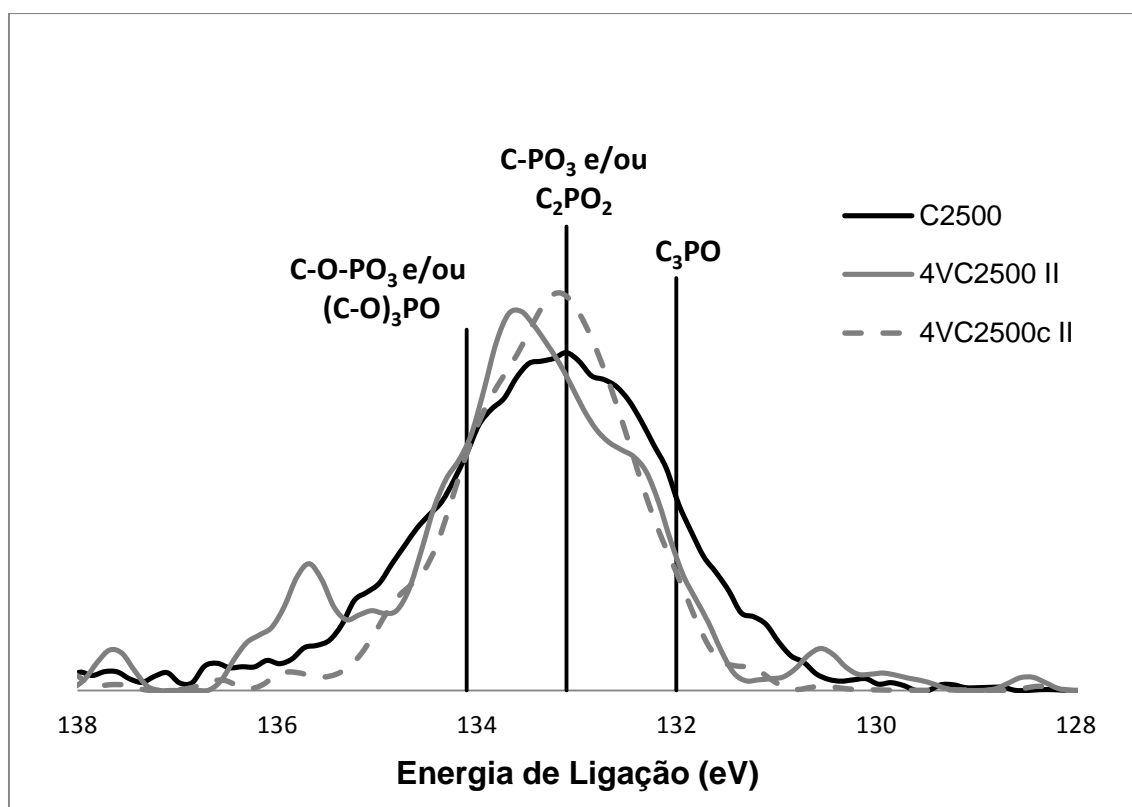


Figura 17: Espectros XPS da zona P2p das amostras C2500, 4VC2500_{II} e 4VC2500_{II} c

Relembrando as energias de ligação dos complexos de fósforo, assinaladas na figura 17,

- Grupos C-O-PO₃ e/ou (C-O)₃PO: 134.4 eV,
- Grupos C-PO₃ e C₂PO₂: 133.2 eV,
- Grupos C₃PO: 132.1 eV,

os picos da região de 134-134.6 eV são grupos em que o átomo de P está ligado a átomos de O, enquanto para valores menores de energia de ligação o átomo de P está ligado a um átomo de C.

Os espectros P2p das amostras 4VC2500_{II} e 4VC2500_{IC} são semelhantes, todavia, na amostra calcinada o pico apresenta um ligeiro desvio para valores de energia de 134 eV. Isto sugere-nos a formação de grupos fosfatos mais oxidados, ou seja, a presença de fases VPO, já que muitas destas fases apresentam uma energia de ligação próxima destes valores, incluindo as fases (VO)₂P₂O₇ [10].

A figura 18 mostra um exemplo de desconvolução do espectro P2p correspondente ao suporte. As desconvolúções dos espectros de fósforo permitem avaliar quantitativamente e qualitativamente os tipos de ligação existentes no átomo de fósforo. Esta análise realiza-se segundo um método de “bandas duplas”, onde cada contribuição na região P2p é constituída por dois picos dependentes entre si (separados por 0.84 eV e com uma dependência de área de 0.5). Cada par de bandas relacionadas entre si representam um tipo de ligação, permitindo a soma das suas áreas determinar a quantidade de fases com essas ligações.

É de esperar que o suporte C2500 tenha uma maior quantidade de grupos C-PO₃ e/ou C₂PO₂ e um teor desprezável de grupos C₃P. [10]

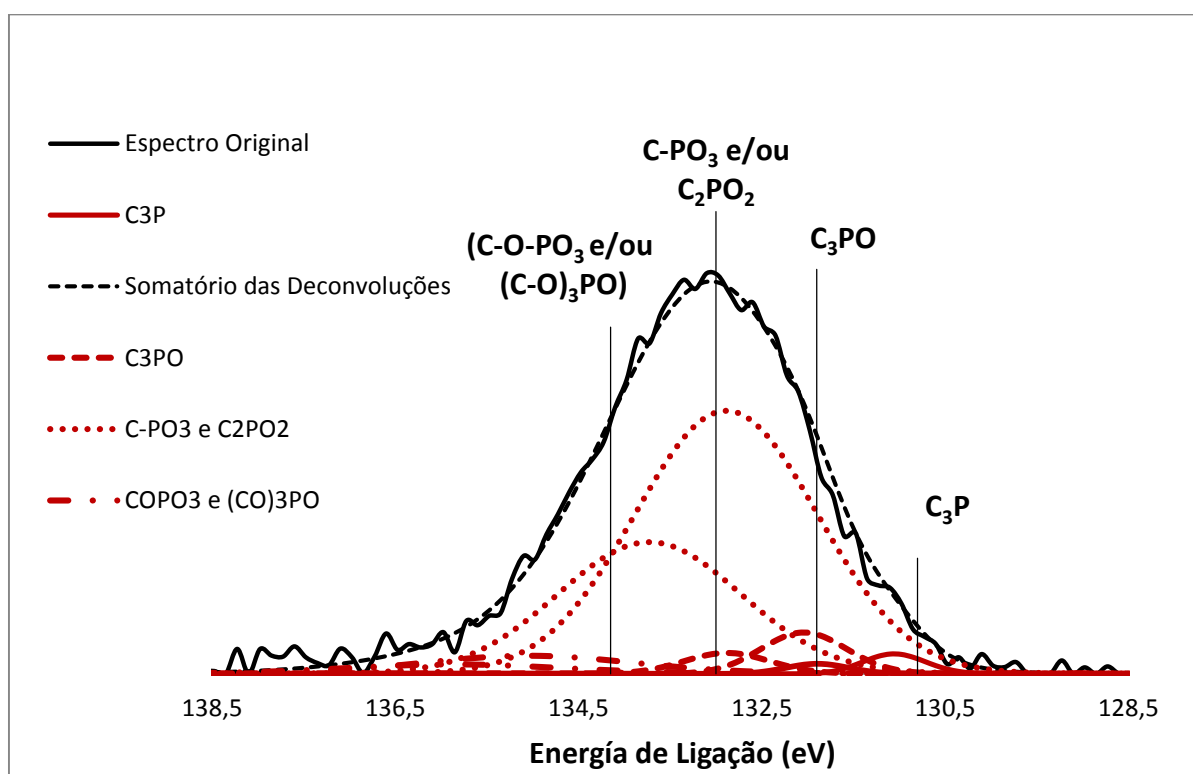


Figura 18: Desconvolução do espectro XPS da zona P2p para a amostra C2500

Foi realizada também uma desconvolução ao espectro de fósforo da amostra 4VC2500 (que se encontra em anexo) para verificar se a quantidade dos grupos era semelhante à do suporte. Constatou-se que após a impregnação de vanádio ocorreu um ligeiro aumento dos grupos C_3PO e $C-O-PO_3/(C-O)_3PO$ e uma ligeira diminuição dos grupos $C-PO_3/C_2PO_2$.

Os espectros de vanádio foram analisados detalhadamente para todas as amostras, com o objectivo de se identificar os estados de oxidação dominantes e verificar a existência de fases com vanádio reduzido V^{4+} (fases activas).

Um exemplo de desconvolução de uma banda $V2p$ está representado na figura 19. Existem dois componentes fundamentais nesta região, um a uma energia superior de cerca 517.1 eV correspondente às espécies V^{5+} e outro a uma energia menor, a cerca de 516.1 eV, que está associado às espécies V^{4+} .

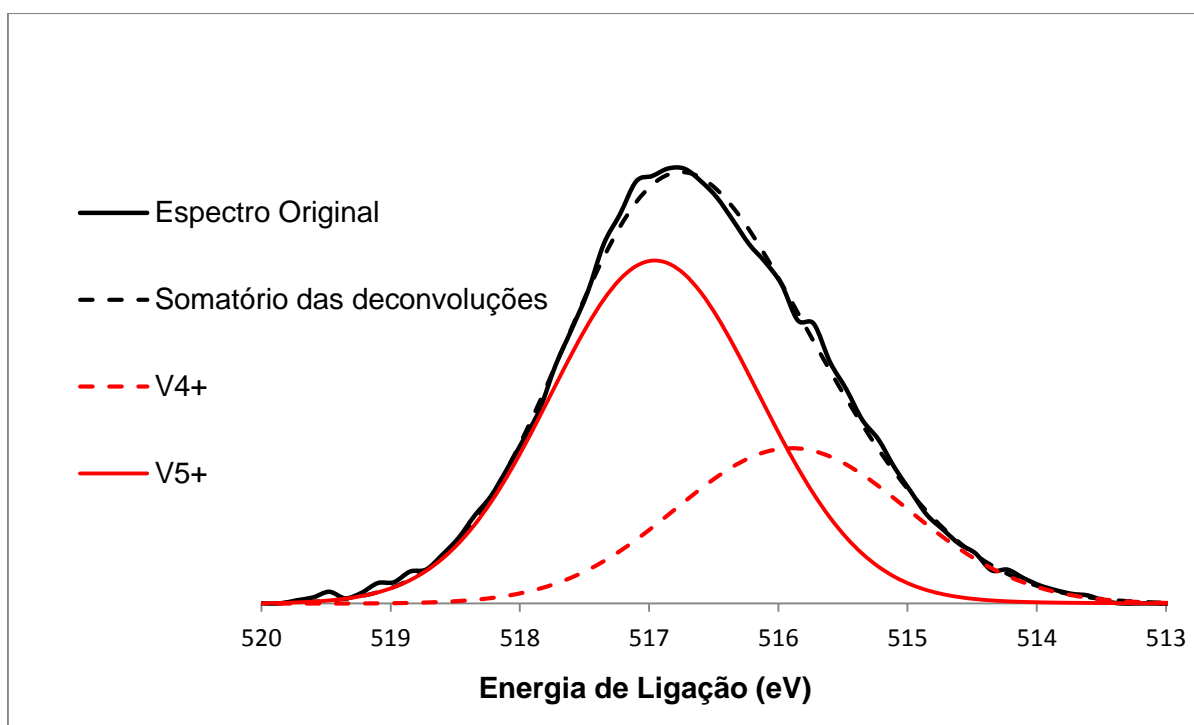


Figura 19: Desconvolução do espectro XPS da zona $V2p$ para a amostra 4VC2500

Os resultados das desconvoluções dos espectros $V2p$ para todas as amostras apresentam-se na tabela 7. Calcularam-se todas as percentagens da contribuição das duas espécies e da sua relação, V^{4+}/V^{5+} . Verifica-se uma presença significativa das espécies reduzidas, que são de extrema importância porque indicam a existência das fases activas dos óxidos VPO.

As razões V^{4+}/V^{5+} aumentam após a calcinação das amostras, o que pode ser indicativo de uma maior presença de fases activas de VPO nas amostras calcinadas, tornando-se estas mais interessantes em termos catalíticos.

Obtêm-se valores muito díspares entre as duas espécies de vanádio, verificando-se sempre uma predominância de V^{5+} . Isto deve-se ao facto de os VPO serem muito sensíveis às alterações do ambiente (temperatura, pressão, humidade) e às reacções de oxidação/redução que ocorrem muito rapidamente.

Tabela 7: Distribuição das espécies de vanádio obtidas por desconvolução do espectro V2p

Catalisadores	%V ⁴⁺	E.L. V ⁴⁺ (eV)	%V ⁵⁺	E.L. V ⁵⁺ (eV)	V ⁴⁺ /V ⁵⁺
67VC2500	21.9	517.0	78.1	518.8	0.28
4VC2500 II	14.2	516.0	85.8	517.1	0.17
4VC2500	10.6	516.9	89.5	517.5	0.12
67VC2500c	34.4	516.1	65.7	517.2	0.52
4VC2500c II	32.9	515.9	67.1	517.0	0.49
4VC2500c	22.9	516.1	77.1	517.2	0.30

4.2.2.2 - Difracção de raios-X (XRD)

Realizaram-se enraios de difracção de raios-X (XRD), nas amostras impregnadas com vanádio e nas amostras calcinadas, para identificar as estruturas cristalinas presentes na sua superfície. O objectivo principal da utilização desta técnica será confirmar a presença das espécies activas de VPO, suportando os dados obtidos pelo XPS.

A figura 20 apresenta todos os difractogramas obtidos. É perfeitamente visível a diferença dos difractogramas referentes aos dois tipos de amostra (calcinado e não-calcinado).

Nas amostras não calcinadas não são identificáveis quaisquer espécies de vanádio. Apesar de apresentarem um teor superior de cristalinidade, os picos que se sobressaem não correspondem a nenhuma espécie activa cataliticamente. [10]

Contrariamente, verifica-se para as amostras calcinadas a presença de fases VPO δ -VOPO₄ ou (VO)₂P₂O₇, que correspondem aos dois picos mais intensos visíveis, em $2\theta = 21.5^\circ$ e 27.9° [10].

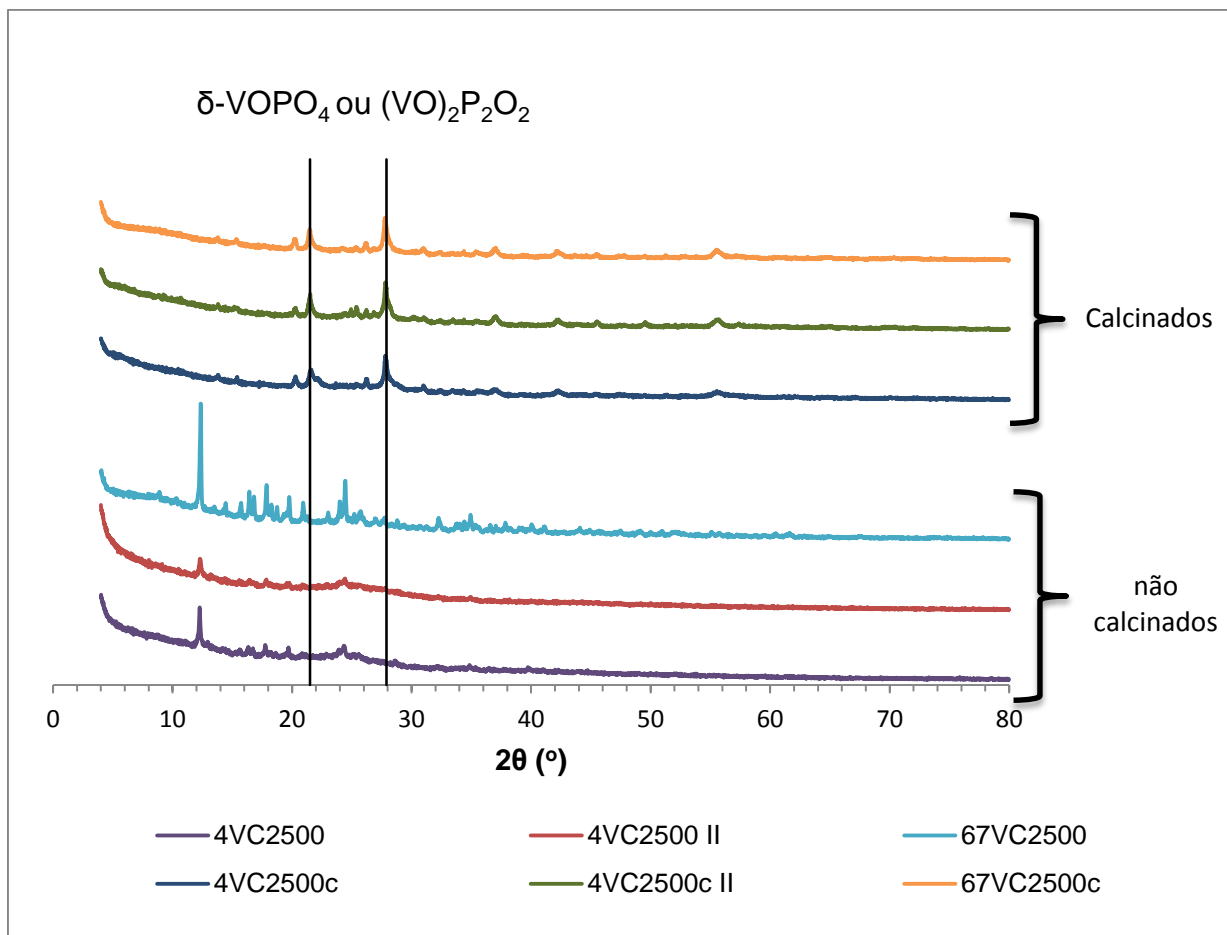


Figura 20: Difractogramas de raios-X para as amostras impregnadas antes e depois de calcinaadas

4.2.3 – Estabilidade térmica

A resistência  oxidação com o aumento da temperatura das amostras impregnadas com vanádio foi obtida por termogravimetria não isotérmica.

Como se pode verificar na figura 21, a impregnação com vanádio afecta bastante a estabilidade do material. A presença de vanádio nas amostras reduz drasticamente a resistência em atmosfera oxidante, verificando-se uma perda de massa a temperaturas relativamente baixas. Isto deve-se ao facto de o vanádio actuar como catalisador na reacção de gaseificação do carvão. Este resultado comprova que os VPO utilizados na reacção de desidrogenação oxidativa de propano, que ocorre a temperaturas superiores a 200C, deverão ser previamente calcinaados.

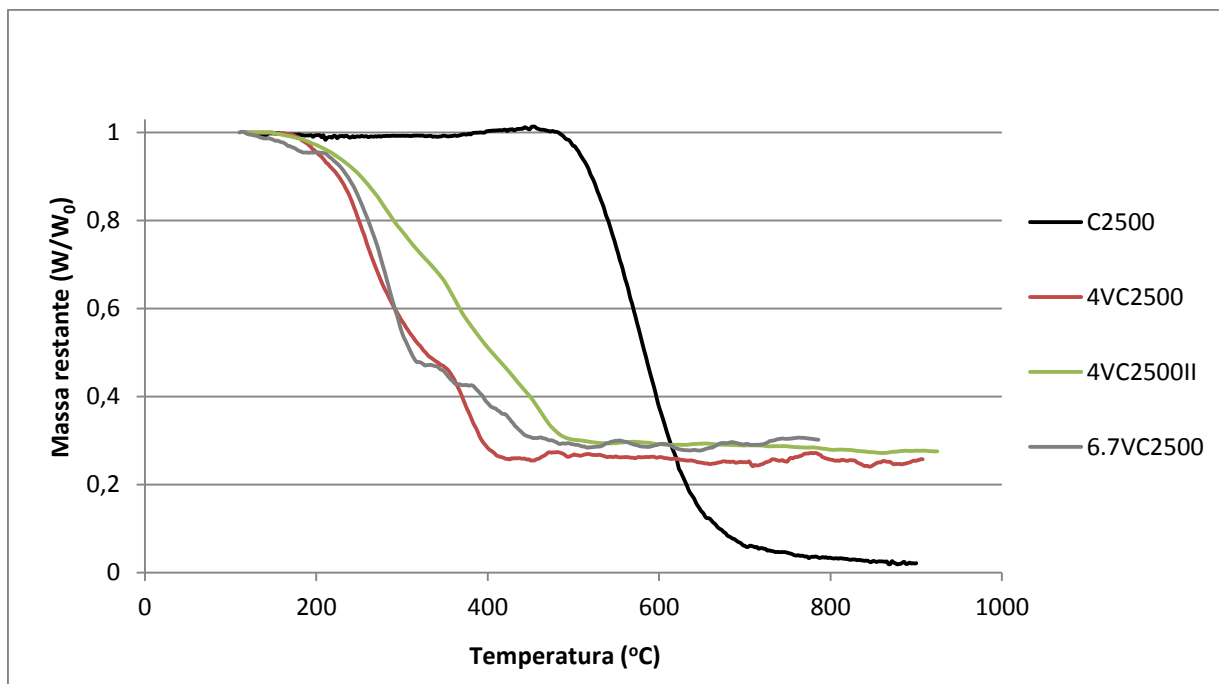


Figura 21: Curvas termogravimétricas das amostras impregnadas e do suporte.

Em contrapartida, o *template* dopado com fósforo é muito estável, iniciando-se a gaseificação apenas a partir dos 500°C.

4.2.4 – Morfologia superficial

Para estudar a morfologia superficial das amostras sintetizadas utilizou-se a técnica de microscopia electrónica de varrimento (SEM). A análise das mesmas permite verificar se foram atingidos os objectivos relativamente à forma dos catalisadores preparados. No entanto, deveria ter-se utilizado também microscopia electrónica de transmissão (TEM).

A técnica de HTC permite obter um *template* com morfologia esférica.

Na figura 22 apresenta-se uma imagem de SEM correspondente à amostra de suporte C2500. Ao observar esta imagem, é possível notar a morfologia geral da amostra. Verifica-se a existência de algumas partículas esféricas, porém estes aparentam estar colapsados. A utilização de ácido fosfórico na carbonização hidrotérmica causa uma diminuição da formação de partículas esféricas. Além disso, a carbonização a 500 °C causa uma diminuição do tamanho das esferas de carvão. [10]

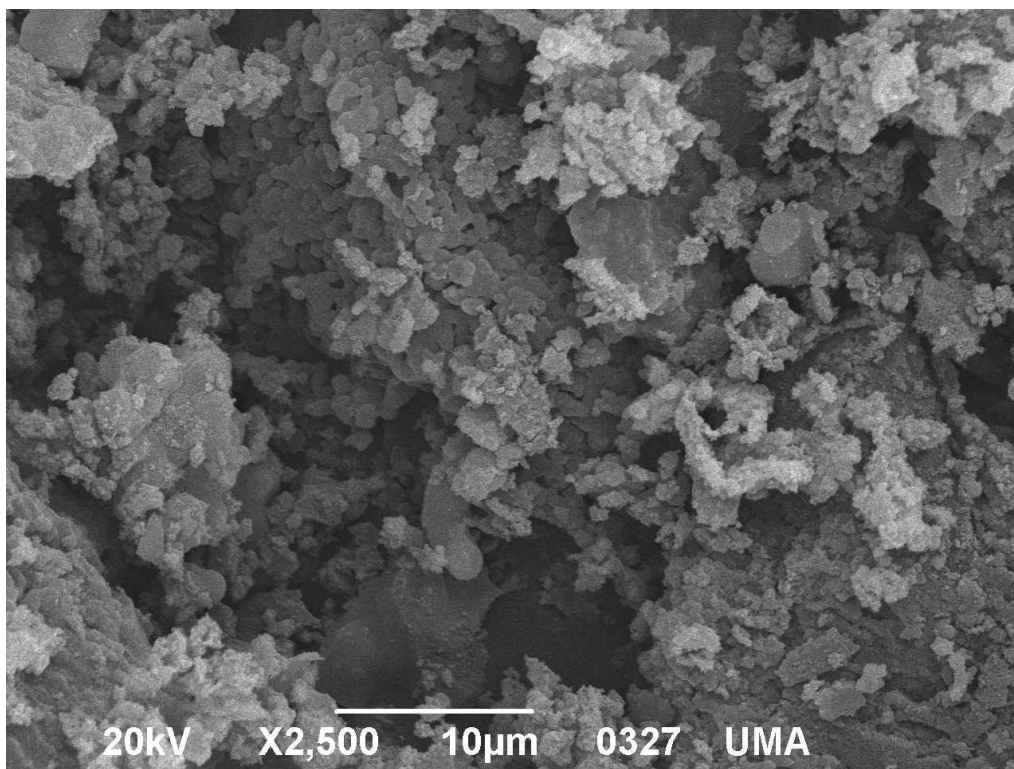


Figura 22: Imagem SEM da amostra de suporte C2500 preparado por HTC (10 μm)

As figuras 23 e 24 mostram a mesma amostra com mais ampliação onde se detectam as formas esféricas. Contudo, seria de esperar observar as partículas esféricas tipo “colar de pérolas” com esferas perfeitas e bem delimitadas, mas estas não são detectadas.

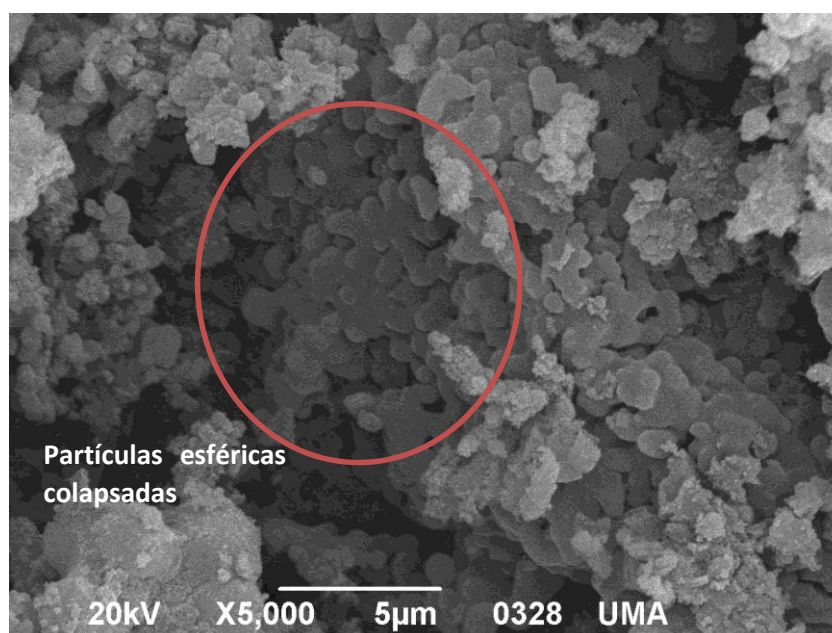


Figura 23: Imagem SEM da amostra de *template* C2500 preparado por HTC (5 μm)

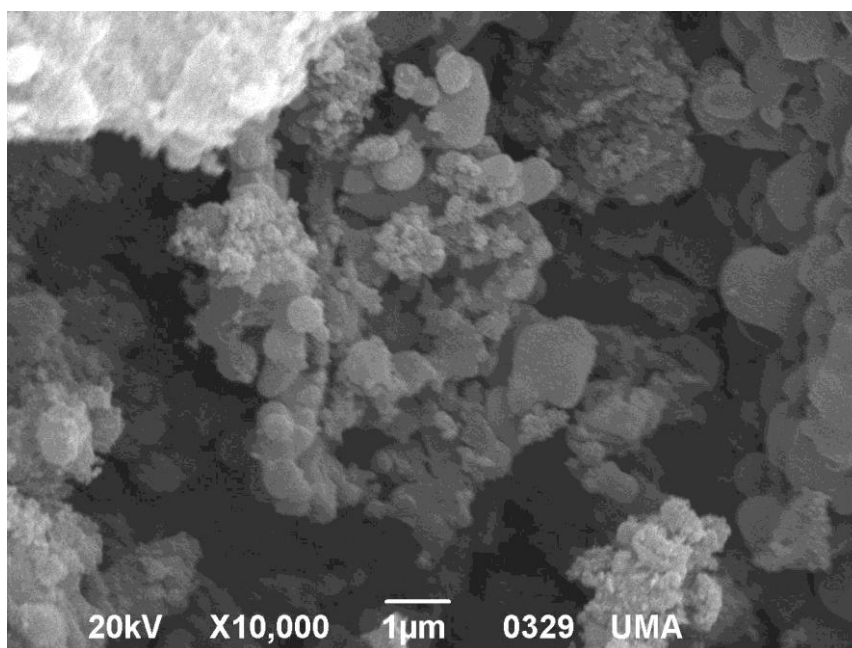


Figura 24: Imagem SEM da amostra de *template* C2500 preparado por HTC (1 µm)

Relativamente às amostras impregnadas com vanádio, obtiveram-se os seguintes resultados (figuras 25):

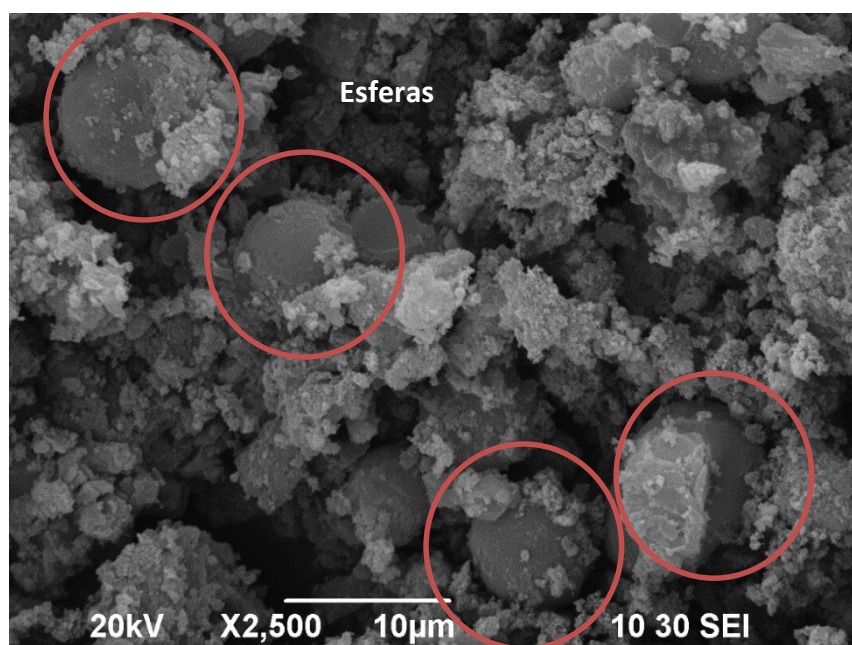


Figura 25: Imagem SEM da amostra de 4VC2500II (10 µm)

As figuras 25 e 26 mostram a presença de algumas partículas esféricas com diâmetros que variam entre 5 μm e 10 μm .

As figuras 27 e 26 mostram que as partículas mantêm a forma esférica e as mesmas dimensões após a calcinação.

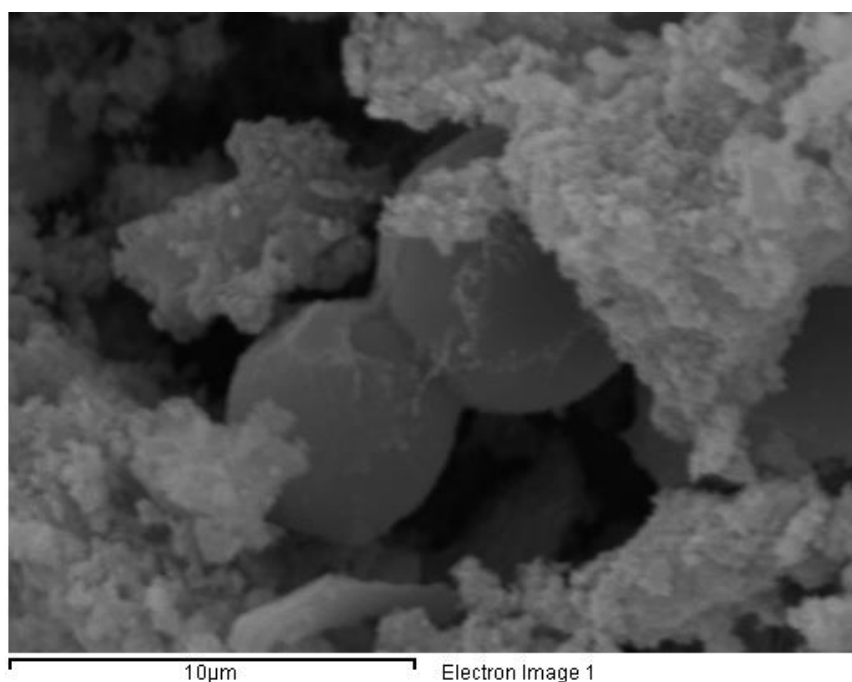


Figura 26: Imagem SEM da amostra de 4VC2500IIC (10 μm)

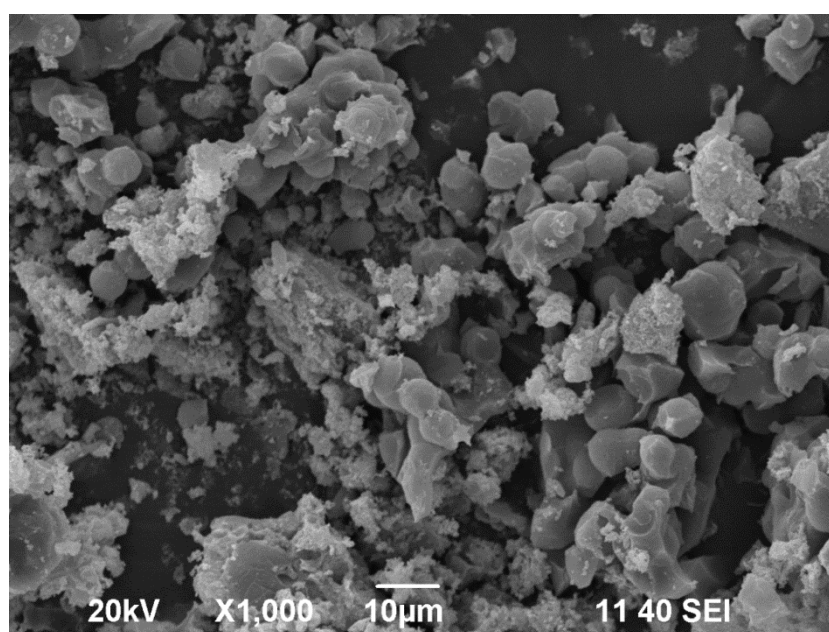


Figura 27: Imagem SEM da amostra de 4VC2500IIC (10 μm)

Na figura 28 referente a uma amostra 4VC2500Ilc calcinada podemos constatar a presença de carbono (espectro vermelho) no interior das esferas calcinadas, determinado por EDS. Esta análise reforça os resultados obtidos no XPS que revelaram a presença de carbono. Também é possível verificar a predominância de vanádio na superfície da estrutura esférica.

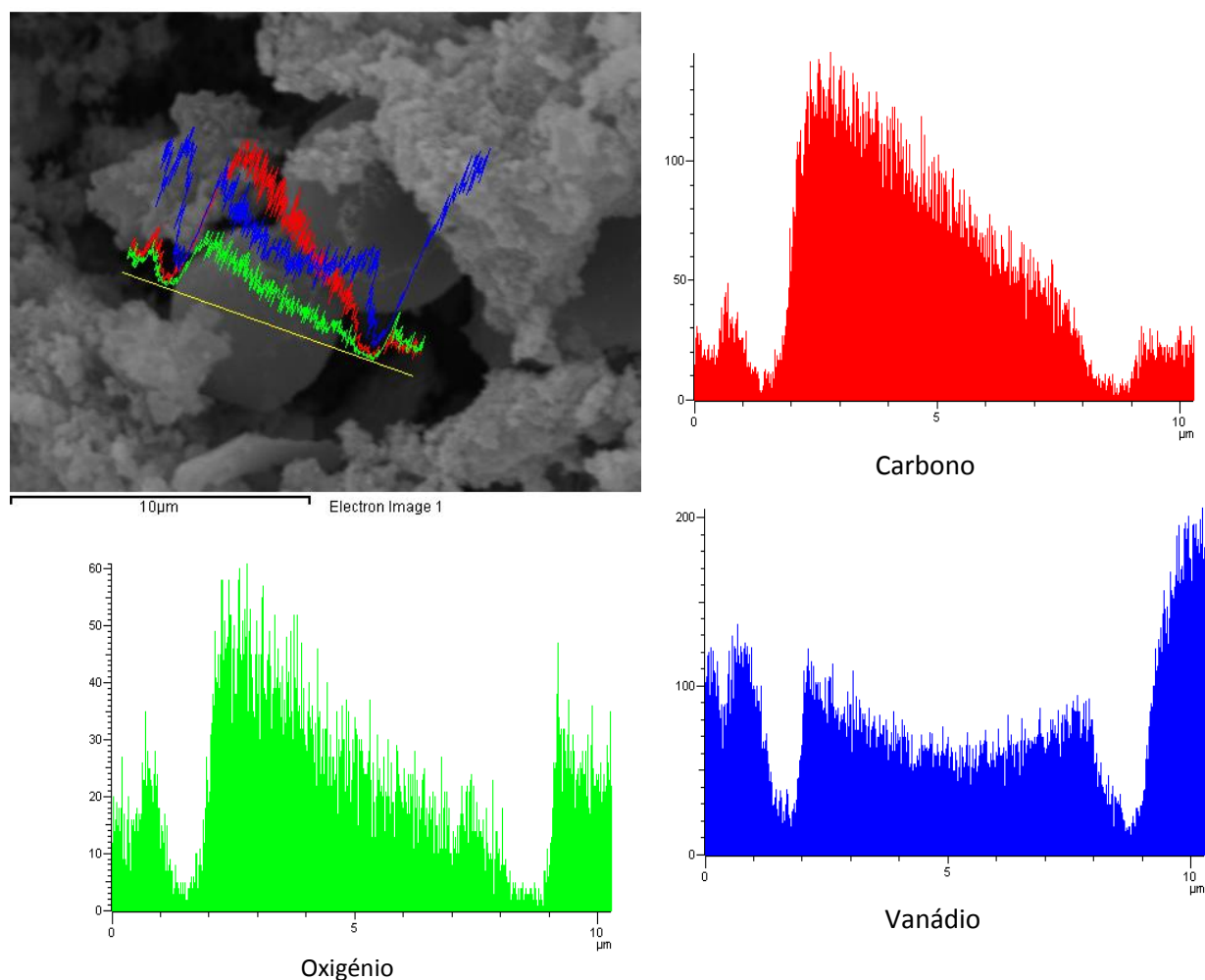


Figura 28: Imagem SEM e diagramas EDS realizados sobre uma linha da amostra 4VC2500Ilc

4.3 – Estudo da reacção de desidrogenação oxidativa do propano

Para o estudo da reacção de desidrogenação oxidativa do propano utilizou-se o catalisador 4VC2500IIc sintetizado pelo método descrito anteriormente.

O catalisador deveria estar calcinado, contudo através dos resultados da caracterização, foi possível perceber que o carvão não foi totalmente gaseificado.

Ou seja, antes de se iniciar as reacções, o catalisador foi sujeito a um fluxo de hélio e ar até uma temperatura de 500 °C para eliminar os vestígios de suporte. Essa eliminação foi seguida através da evolução de CO que saía do reactor.

Como se utilizaram temperaturas muito altas, utilizou-se carbeto de silício (SiC) para estabilizar a temperatura, numa proporção mássica SiC/Catalisador de 2/1. De modo a certificar que todos os produtos obtidos na reacção não seriam influenciados por este composto, foi realizada uma experiência nas condições reaccionais onde só se utilizou carbeto de silício, verificando-se que este só começava a reagir acima dos 600°C.

Observou-se que a reacção só ocorre a temperaturas superiores a 500°C.

Os resultados obtidos para as experiências 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 (tabela 3) detalhadas no procedimento experimental, encontram-se na tabela 8. Não estão representados resultados a temperaturas inferiores a 450°C uma vez que não apresentaram resultados satisfatórios ou significativos.

Tabela 8: Conversão de propano e selectividade de produtos obtidas no estudo da reacção ODH utilizando a amostra 4VC2500_{II}c

O ₂ /C ₃ H ₈	W/F (gcat..s.mL ⁻¹)	T (°C)	X C ₃ H ₈ (%)	S C ₃ H ₆ (%)	S CO ₂ (%)	S CO (%)	S CH ₄ (%)	S C ₂ H ₆ (%)	S C ₂ H ₄ (%)	R C ₃ H ₆ (%)
0.25	0.075	550	5.8	55.0	10.9	32.3	0.4	0.0	1.5	3.2
0.25	0.075	575	6.4	66.8	4.2	14.2	4.2	0.1	10.6	4.3
0.25	0.075	600	16.5	61.5	0.8	4.9	9.5	0.2	23.1	10.1
0.5	0.075	500	7.1	15.5	17.3	66.4	0.0	0.3	0.6	1.1
0.5	0.075	550	4.8	67.7	7.4	19.8	0.8	2.0	2.3	3.3
0.5	0.075	600	5.5	67.9	2.4	4.4	7.5	0.5	17.2	3.7
1	0.075	500	6.3	24.2	16.1	58.8	0.0	0.3	0.6	1.5
1	0.075	550	6.5	81.1	5.3	10.1	0.6	0.9	2.0	5.3
2	0.075	550	6.0	42.8	5.2	51.4	0.0	0.2	0.5	2.6
0.25	0.04	500	2.8	87.5	2.59	7.7	0.0	1.9	0.4	2.4
0.25	0.04	550	4.7	82.1	2.02	14.6	0.0	0.6	0.7	3.8
0.25	0.04	575	3.2	82.5	5.88	9.2	0.3	0.6	1.5	2.7
0.25	0.04	600	2.3	76.9	7.87	4.1	2.9	0.6	7.6	1.7
0.25	0.096	500	5.1	56.2	14.27	28.9	0.0	0.3	0.3	2.9
0.25	0.096	550	7.4	38.7	17.71	43.5	0.1	0.2	0.5	2.9
0.25	0.096	575	8.3	36.6	16.24	45.6	0.2	0.2	1.3	3.1
0.25	0.096	600	8.1	34.5	15.47	47.5	0.4	0.2	2.0	2.8
0.25	0.12	500	5.6	44.6	15.0	40.1	0.0	0.2	0.3	2.5
0.25	0.12	550	9.6	23.4	19.3	56.7	0.0	0.1	0.5	2.2
0.25	0.12	575	11.5	24.0	16.7	57.4	0.5	0.2	1.2	2.8
0.25	0.12	600	10.1	26.3	17.8	54.4	0.1	0.1	1.4	2.7

Apesar de, no geral, se obterem conversões baixas, as selectividades de propileno são bastante elevadas, atingindo um valor máximo de 87.5%.

Para as condições T=600 °C, O₂/C₃H₈ = 0.25 e W/F = 0.075 gcat.s.mL⁻¹ obtém-se 61.5% de selectividade para o propileno e 10.1% de rendimento.

Mantendo W/F = 0.075 gcat.s.mL⁻¹ e aumentando a quantidade de oxigénio (figura 29) observa-se, a 550°C, um aumento significativo de selectividade (81.1%), apesar da conversão ser baixa. Contudo, quando a razão de oxigénio aumenta para 2, a 550°C observa-se uma diminuição da selectividade novamente e um aumento da conversão.

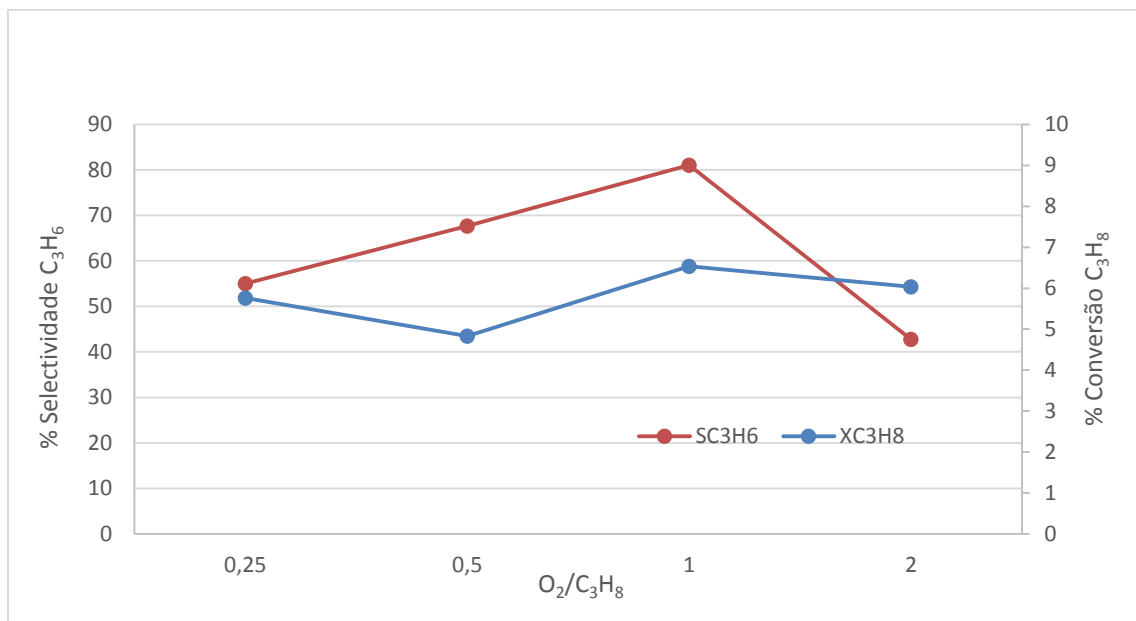


Figura 29: Conversão de propano e selectividade de propileno para $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $W/F=0.075\text{ gcat.s.mL}^{-1}$

Para a razão $O_2/C_3H_8 = 0.25$ observa-se também um aumento da selectividade para o propileno com a diminuição da razão W/F (figura 30), sendo esta bastante elevada para $W/F = 0.04\text{ gcat.s.mL}^{-1}$. No entanto, o rendimento também é reduzido (tabela 8). À medida que W/F aumenta verifica-se um aumento da quantidade de CO_2 e CO . Como os óxidos de carbono (monóxido e dióxido de carbono) são termodinamicamente mais estáveis do que as olefinas [6], ocorrem reacções consecutivas de oxidação do propileno formado, levando à formação dos respectivos óxidos. Este facto leva a uma diminuição da selectividade de propileno, com o aumento da conversão do propano.

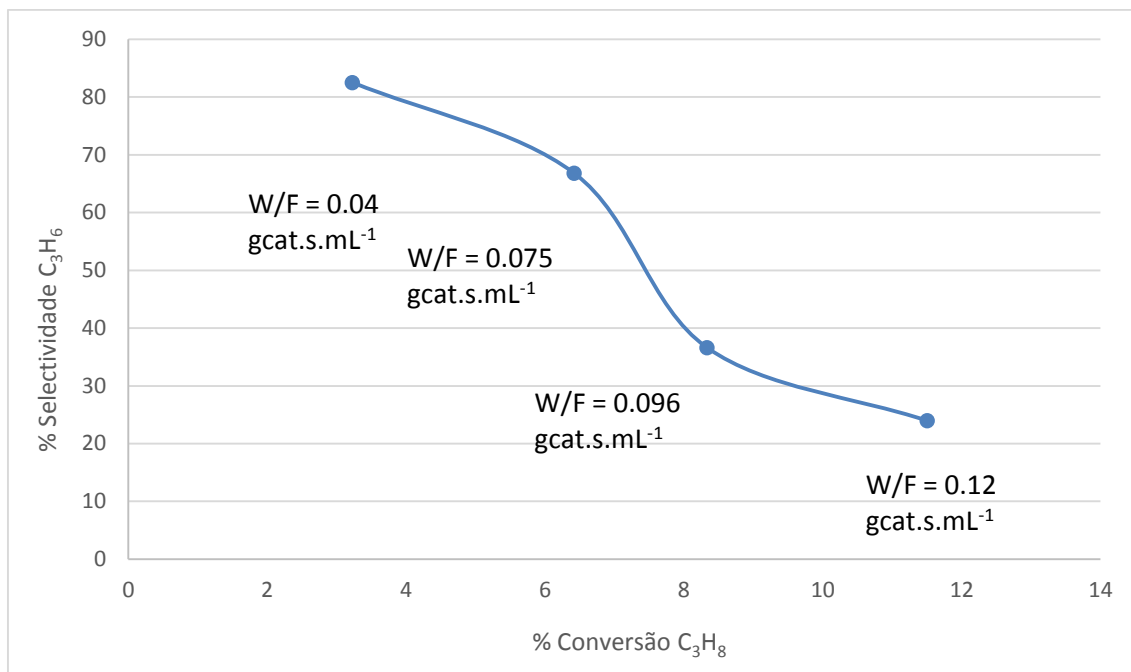


Figura 30: Conversão de propano e selectividade de propileno para T = 575 °C e $O_2/C_3H_8=0.25$

Os resultados sugerem que para se obterem selectividades elevadas para o propileno com conversões (6 - 16.5) % se deverá usar $O_2/C_3H_8=0.25$, $W/F=0.075$ gcat.s.mL⁻¹ e T = 550-600°C.

Seguidamente, apresenta-se a figura da conversão de propano e selectividades para aquele que aparenta ser o melhor resultado.

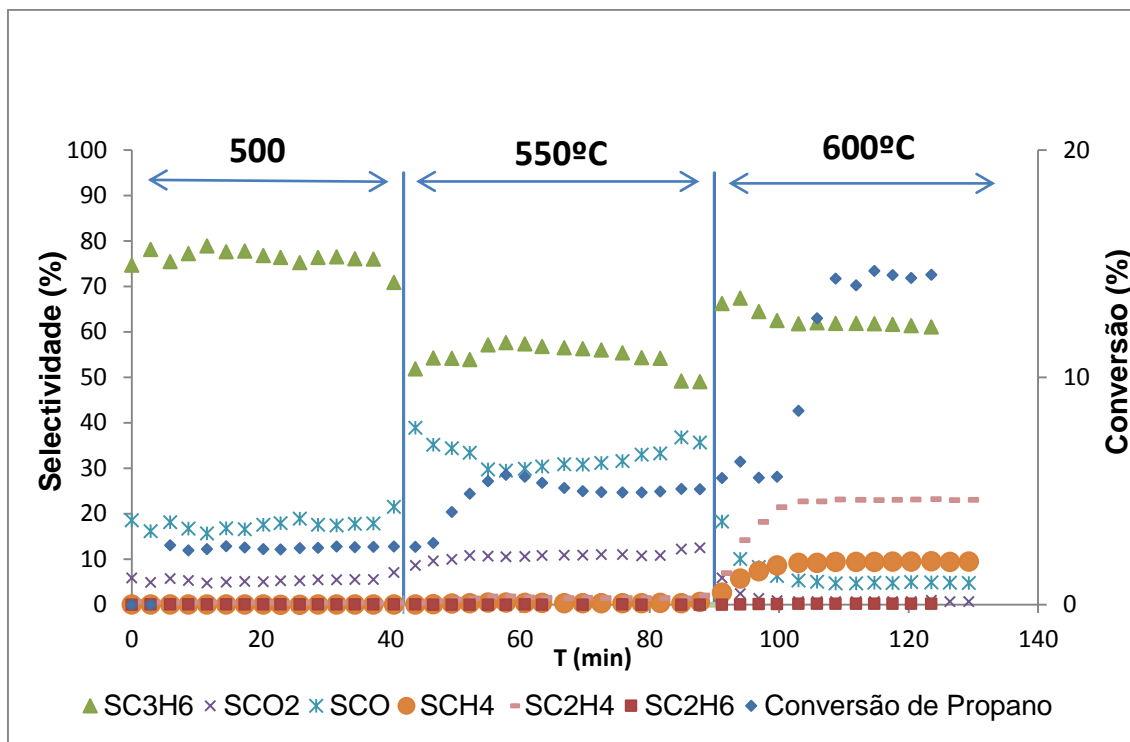


Figura 31: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 4 ($O_2/C_3H_8 = 0.25$; $W/F = 0.075 \text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=50 \text{ g}$; $F=40 \text{ mL/min}$)

De acordo com o artigo de revisão de Cavani, *et al* (2007) [1], os resultados obtidos relativamente à actividade catalítica estão em concordância com a maioria dos sistemas estudados por outros investigadores, tendo este trabalho a vantagem de ser pioneiro relativamente à utilização de carvão activado como *template*.

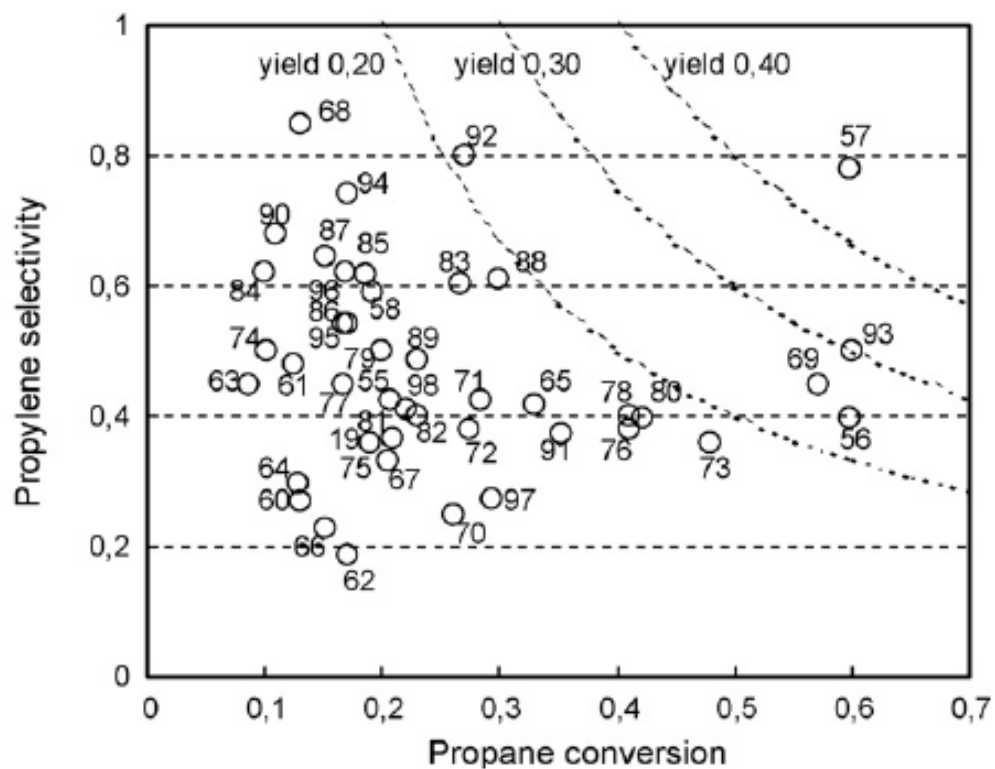


Figura 32: Representação gráfica da selectividade vs. Conversão ODH do propano. Os números na figura correspondem a catalisadores que contêm Vanádio como elemento activo principal. Dados referentes ao período de 2000 a 2006. [1]

A figura 32 mostra os resultados obtidos com vários catalisadores que contêm vanádio como elemento activo principal na desidrogenação oxidativa do propano. As selectividades e conversões obtidas neste trabalho estão dentro da gama dos valores obtidos por outros investigadores.

5 – CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

Preparam-se amostras de catalisadores VPO usando como *template* esferas de carbono que foram obtidos por tratamento hidrotérmico de celulose.

Antes e depois de se efectuar a calcinação dos catalisadores suportados as amostras apresentaram alguma micro e mesoporosidade.

Através da caracterização por XPS e XRD identificaram-se as fases activas de vanádio V^{4+} e V^{5+} .

Por XPS e SEM verificou-se que, mesmo após a calcinação, existe algum carbono no interior das esferas de catalisador.

Realizaram-se vários ensaios catalíticos com a amostra calcinada 4VC2500_{II}C. Tendo-se obtido a 600°C, com uma razão $O_2/C_3H_8 = 0.25$ e $W/F = 0.075 \text{ g}_{\text{cat.}}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}$ um rendimento de 10% em propileno, apesar das conversões baixas (~17%)

Apesar de, no geral, se obterem conversões baixas, as selectividades de propileno são bastante elevadas, atingindo um valor máximo de aproximadamente 88% ($O_2/C_3H_8 = 0.25$ e $W/F = 0.04 \text{ g}_{\text{cat.}}\cdot\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}$ a 500°C).

A selectividade para a formação do propileno depende dos estados de oxidação do vanádio. As espécies mais reduzidas (V^{4+}) são as mais activas para este tipo de reacção.

Seria interessante a análise dos resultados com base no mecanismo da reacção. Contudo, sem a utilização de técnicas *in situ* é difícil explicar o mecanismo reaccional.

A utilização de técnicas *in situ* no estudo da reacção de desidrogenação oxidativa de propano, usando como catalisador uma amostra com a mesma composição das esferas VPO 4VC2500_{II}C, seria uma boa proposta de trabalho futuro.

6 - BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Cavani, N. Ballarini e A. Cericola, "Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from the commercial implementation?," *Catalysis Today* 127, pp. 113-131, 2007.
- [2] P. Eisele e R. Killpack, "Propene," em *Ullmanns Enc. of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 21324-21336.
- [3] F. Cavani e F. Trifirò, "The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins," *Catalysis Today* 24, pp. 307-313, 1995.
- [4] D. Wolf, N. Dropka, Q. Smejkal e O. Buyevskaya, "Oxidative dehydrogenation of propane for propylene production - comparison of catalytic processes," *Chemical Engineering Science* 56, pp. 713-719, 2001.
- [5] D. C. Creaser, *The role of oxygen in the oxidative dehydrogenation of propane*, Waterloo: University of Waterloo, 1997.
- [6] M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Vora, T. Imai e P. R. Pujadó, "Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins," *Catalysis A: General* 221, pp. 397-419, 2001.
- [7] E. V. Kondratenko e M. Baerns, "Catalytic oxidative dehydrogenation of propane in the presence of O₂ and N₂O - the role of distribution and oxidant activation," *Applied Catalysis A: General* 222, pp. 133-143, 2001.
- [8] Y. Taufiq-Yap, L. Leong e R. Irmawati, "n-Butane Oxidation over γ -Al₂O₃ Supported Vanadium Phosphate Catalysts," *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 16, p. 266-272, 2007.
- [9] M. O. Guerrero-Pérez, J. M. Rosas, R. López-Medina, M. A. Bañares, J. Rodríguez-Mirasol e T. Cordero, "On the Nature of Surface Vanadium Oxide Species on Carbons," *The journal of Physical Chemistry*, pp. 20396-20403, 2012.
- [10] A. C. Molina, "*Preparación y caracterización de materiales de carbón y de óxidos nanoestructurados con propiedades catalíticas*", *Proyecto fin de carrera*, Málaga: Universidad de Málaga, Dezembro de 2012.
- [11] M. Guerrero-Pérez, M. Valero-Romero, S. Hernández, J. L. Nieto, J. Rodríguez-Mirasol e T. Cordero, "Lignocellulosic-derived mesoporous materials: An answer to manufacturing non-expensive catalysts useful for the biorefinery processes," *Catalysis Today* 195, pp. 155-161, 2012.
- [12] M. Guerrero-Pérez, J. M. Rosas, R. López-Medina, M. A. Bañares, J. Rodríguez-Mirasol e T. Cordero, "Lignocellulosic-derived catalysts for the selective oxidation of propane," *Catalysis Communications* 12, pp. 989-992, 2011.
- [13] M. Sevilla e Fuertes A. B., "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose," *Carbon* 47, pp. 2281-2289, 2009.

- [14] E. Gerhard , H. Knozinger, F. Schuth e J. Weitkamp, "Characterization of Solid Catalysts," em *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 2*, Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 721-736.
- [15] F. R. Ribeiro, J. L. Figueiredo e J. J. M. Orfão, "Caracterização Físico-Química de Catalisadores," em *Catálise Heterogénea*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2007, pp. 173-235.
- [16] M. Dubinin, E. D. Zaverina e L. V. Radushkevich, "Sorption and structure of active carbons, I. Adsorption of organic vapors," *J. Phys Chemical* 21, pp. 1351-1362, 1947.
- [17] J. Bedia, J. Rosas, D. Vera, J. Rodríguez-Mirasol e T. Cordero, "Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts," *Catalysis Today*, vol. 158, pp. 89-96, 2010.
- [18] StudyMode.com, "Ethylene and Propylene Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast, 2012 - 2018," Maio 2013. [Online]. Available: <http://www.studymode.com/essays/Ethylene-And-Propylene-Market-Global-1678060.html>. [Acedido em Agosto 2013].
- [19] S. A. D'Ippolito, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro e C. L. Pieck, "Propane Oxidative Dehydrogenation on V-Sb/ZrO₂ Catalysts," *Catalysis Letters* 112, pp. 252-258, 2008.
- [20] O. V. Buyevskaya, A. Bruckner, E. V. Kondratenko, D. Wolf e M. Baerns, "Fundamental and combinatorial approaches in the search for and optimisation of catalytic materials for the oxidative dehydrogenation of propane to propene," *Catalysis Today* 67, pp. 369-378, 2001.

A – ANEXOS

A1 - Mecanismo de formação de partículas esféricas a partir de celulose por carbonização hidrotérmica (HTC)

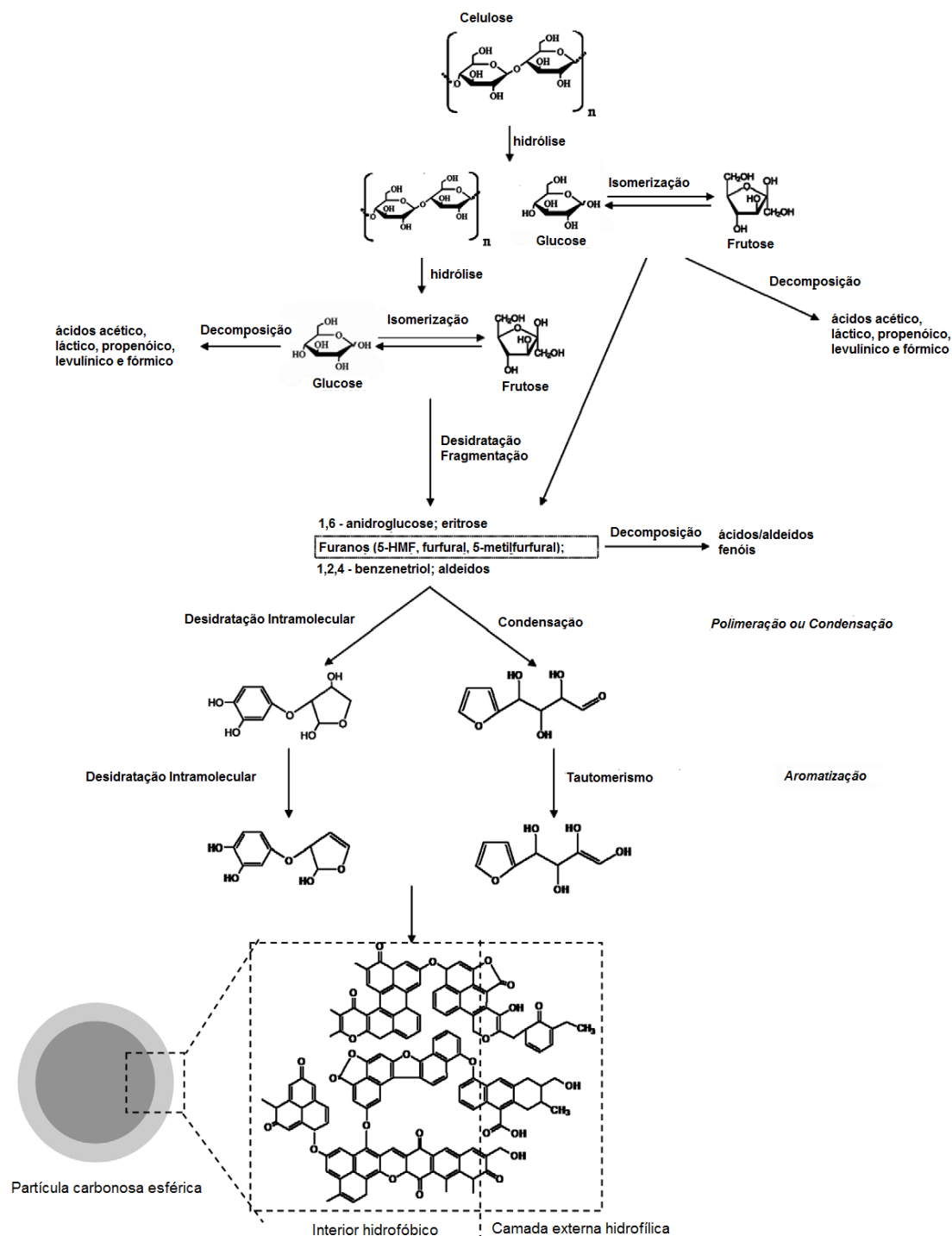


Figura 33: Mecanismo de formação de partículas esféricas a partir de celulose por carbonização hidrotérmica (HTC). Adaptado de [13]

A2 – Isotérmicas de adsorção

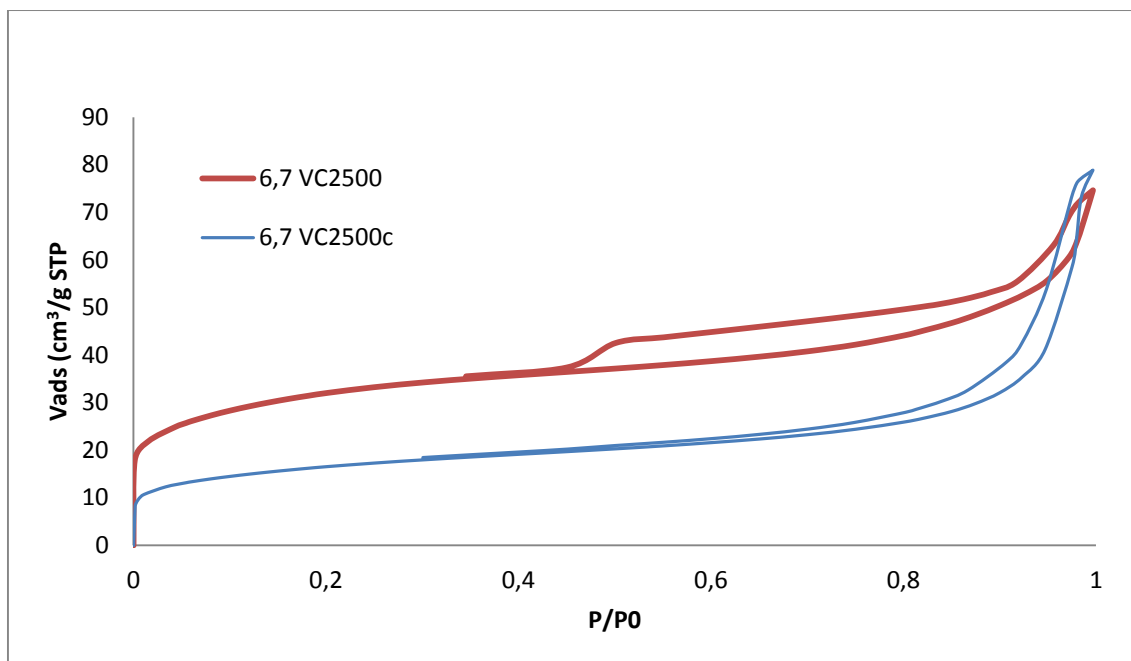


Figura 34: Isotérmicas de adsorção-desorção de N_2 a $-196^\circ C$ das amostras 6.7VC2500

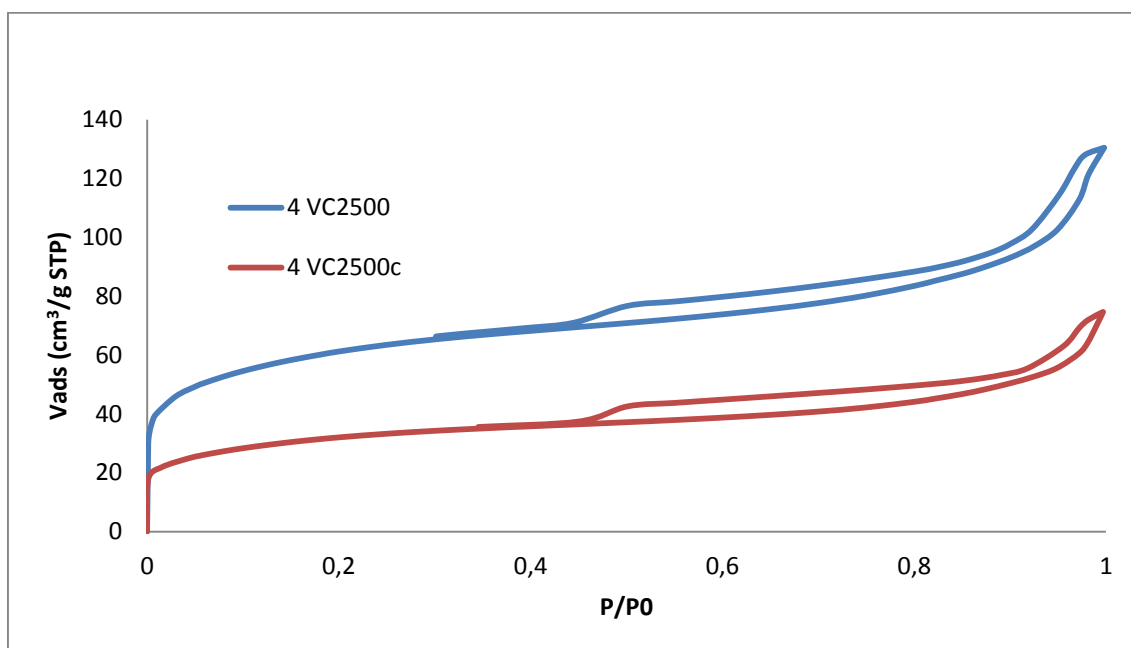


Figura 35: Isotérmicas de adsorção-desorção de N_2 a $-196^\circ C$ das amostras 4VC2500

A3 – TPD de CO e CO₂ do suporte C2500

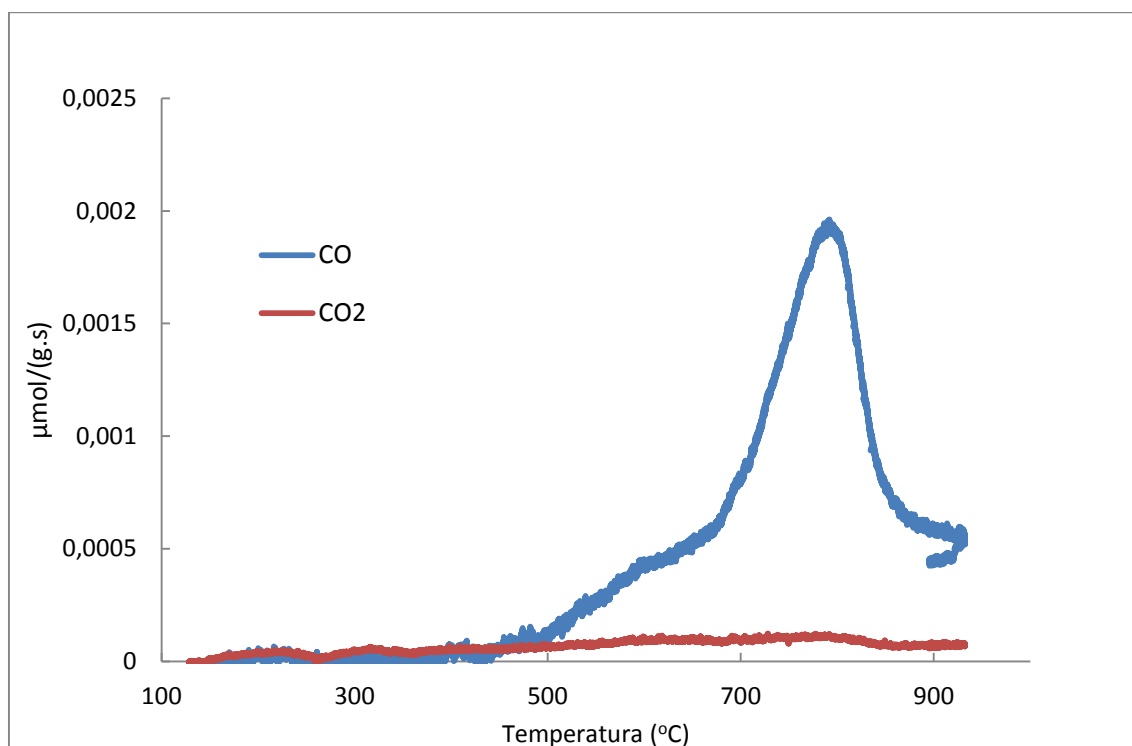


Figura 36: Espectros de TDP de CO e CO₂ para C2500

A4 – Espectros de XPS

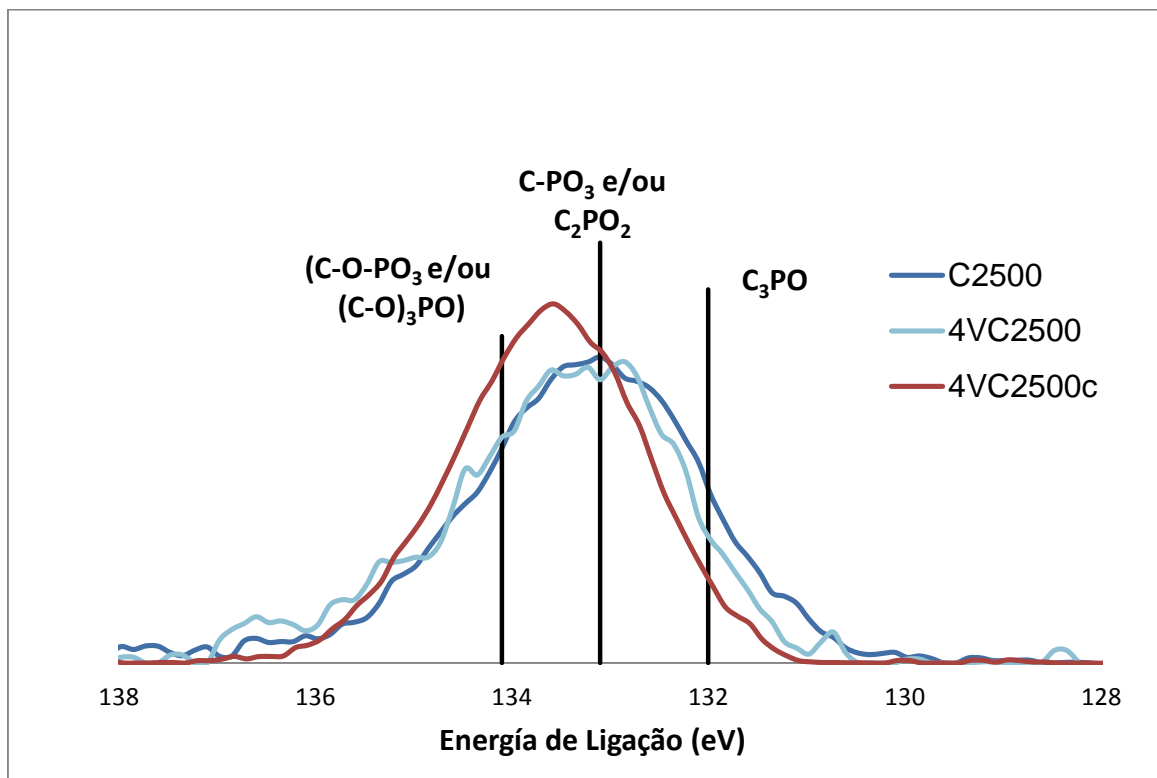


Figura 37: Espectros XPS da zona P2p das amostras C2500, 4VC2500 e 4VC2500 c

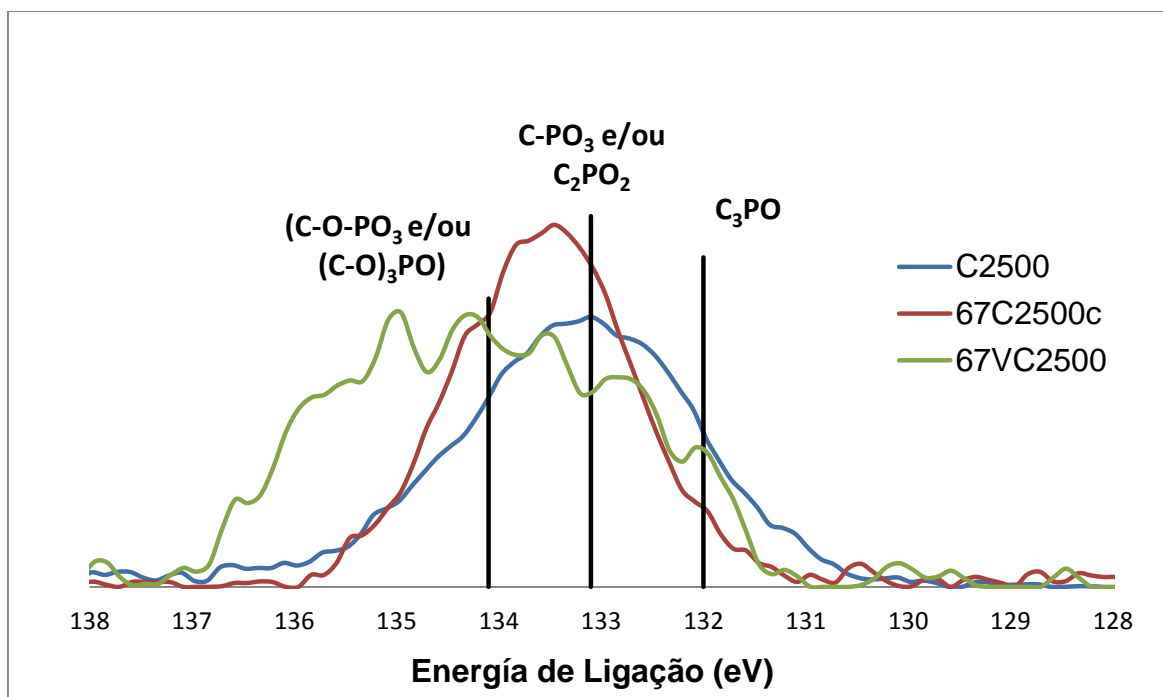


Figura 38: Espectros XPS da zona P2p das amostras C2500, 6.7VC2500 e 6.7VC2500 c

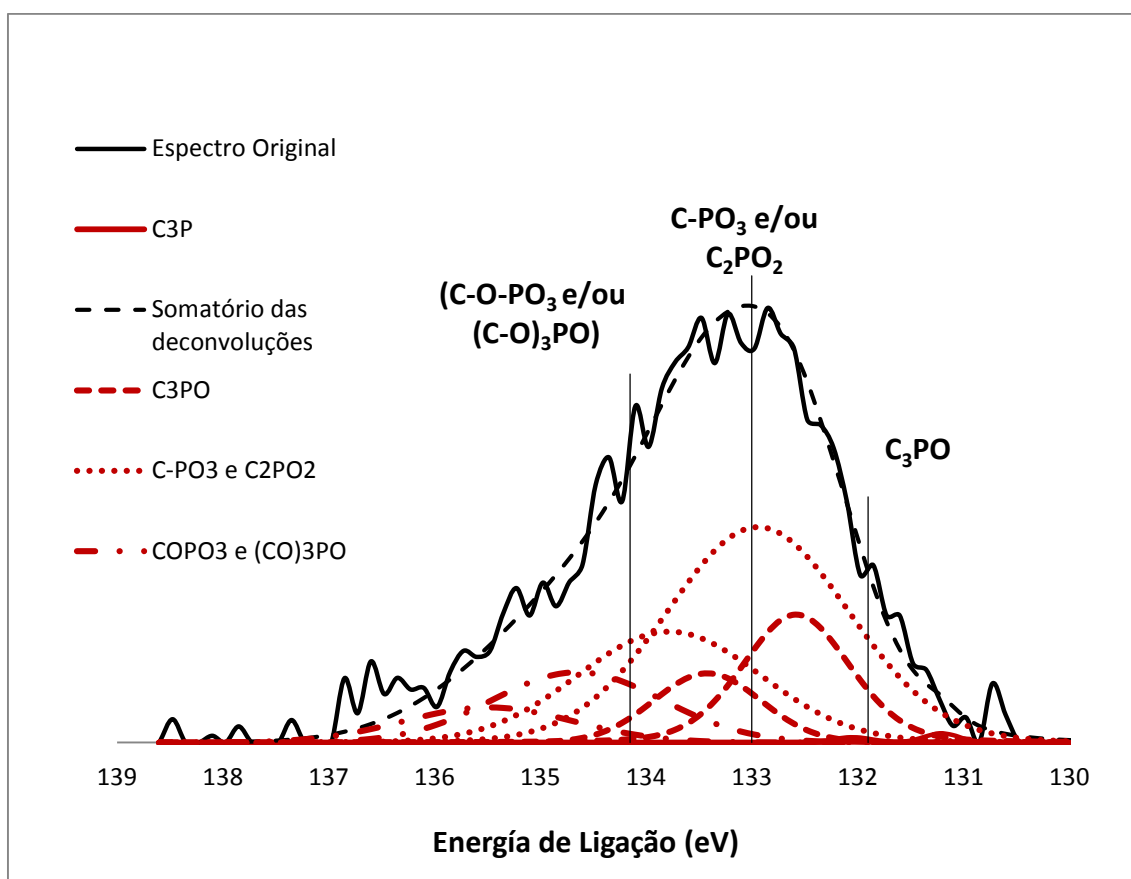


Figura 39: Desconvolução do espectro XPS da zona P2p para a amostra 4VC2500

A5 – Imagem SEM e diagramas EDS

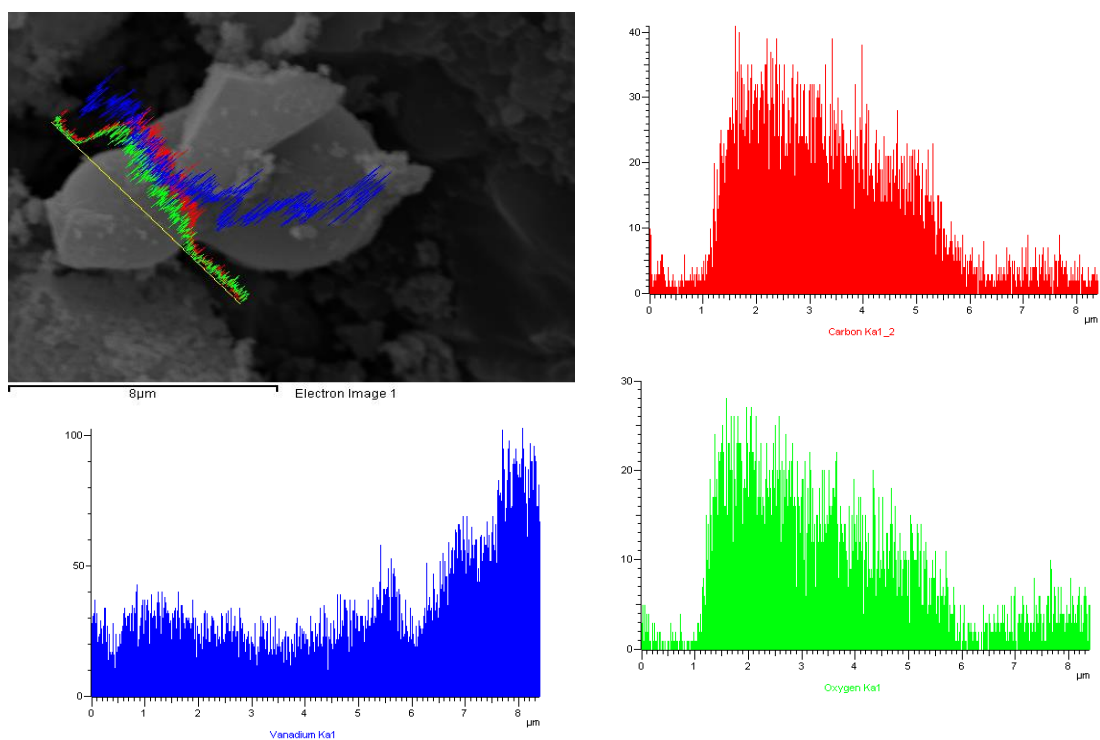


Figura 40: Imagem SEM e diagramas EDS realizados sobre uma linha da amostra 6.7VC2500c

A6 – Conversões e Selectividades de todas as experiências

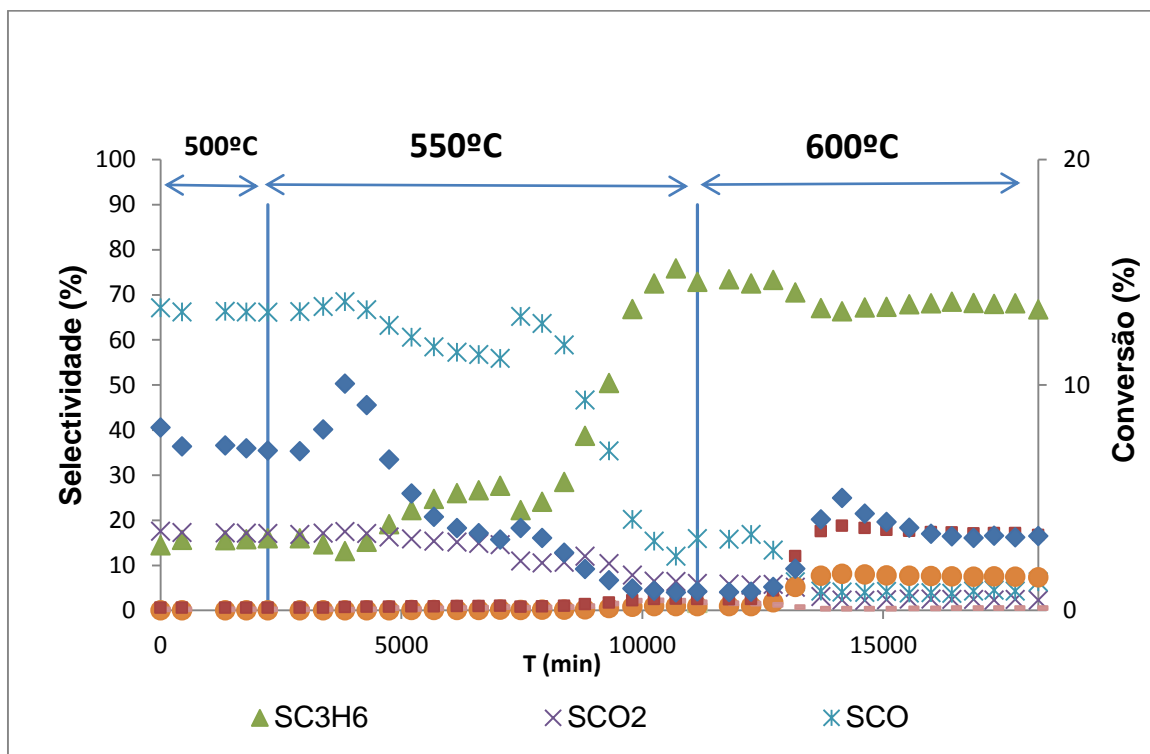


Figura 41: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 1 ($O_2/C_3H_8 = 0.5$; $W/F = 0.075 \text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=50 \text{ g}$; $F=40 \text{ mL/min}$)

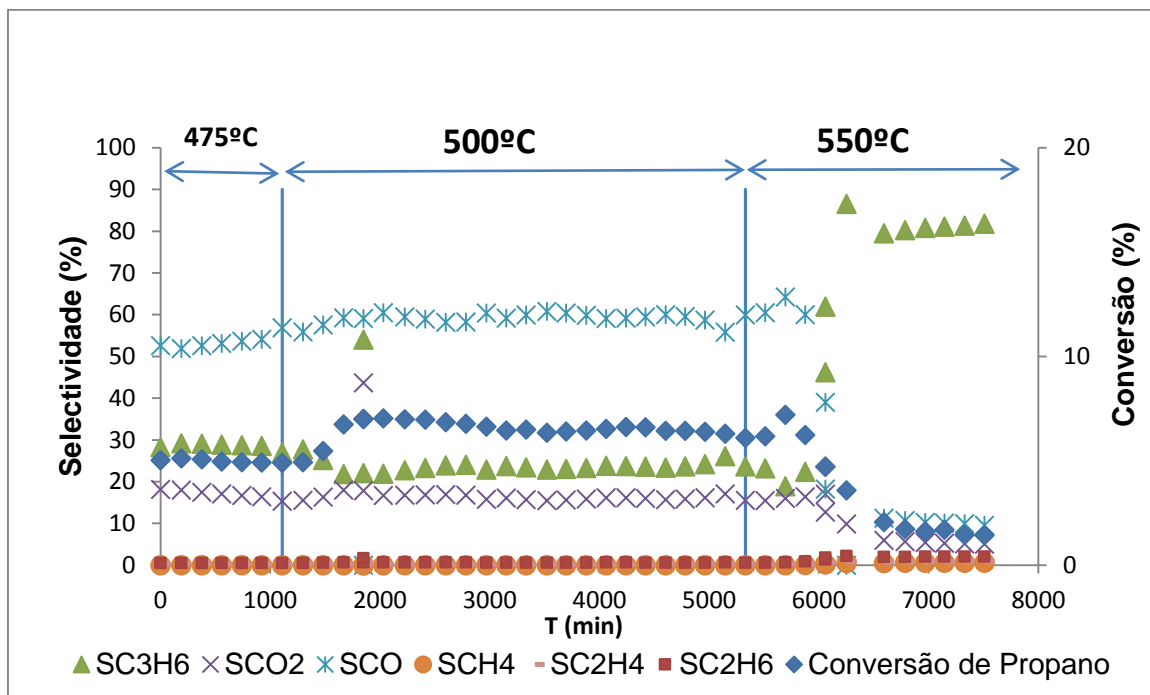


Figura 42: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 2 ($O_2/C_3H_8 = 1$; $W/F = 0.075 \text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=50 \text{ g}$; $F=40 \text{ mL/min}$)

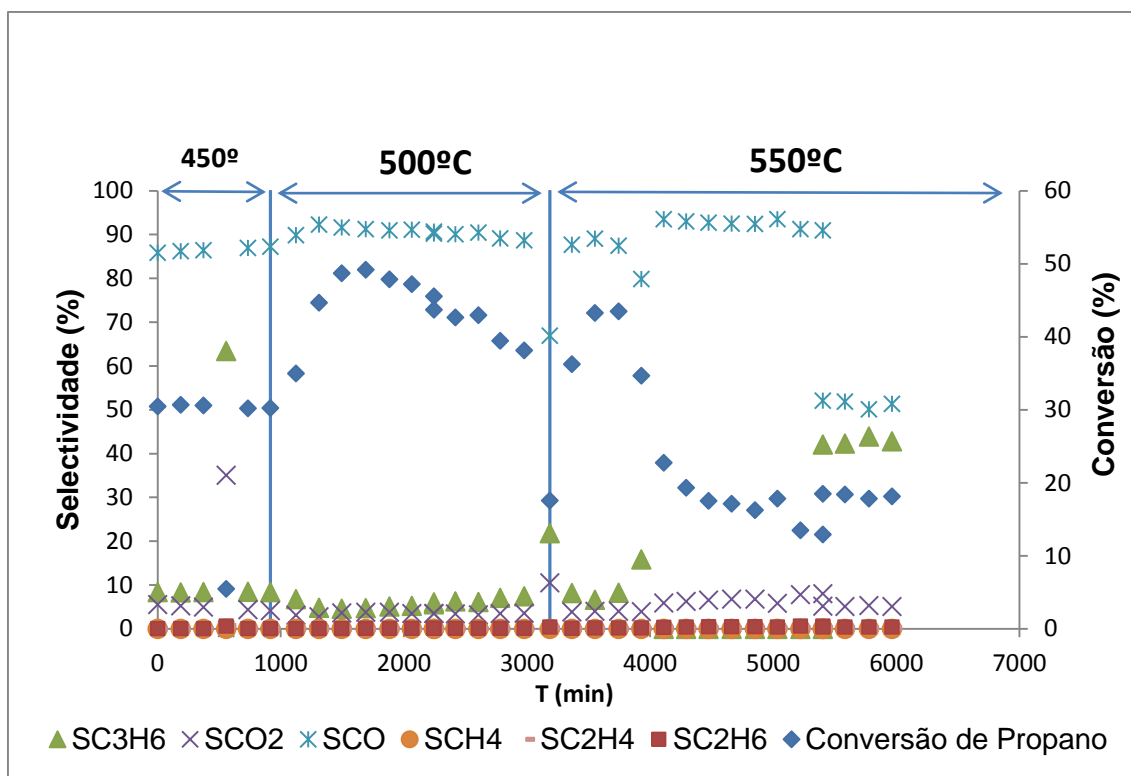


Figura 43: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 3 ($O_2/C_3H_8 = 2$; $W/F = 0.075 \text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=50 \text{ g}$; $F=40 \text{ mL/min}$)

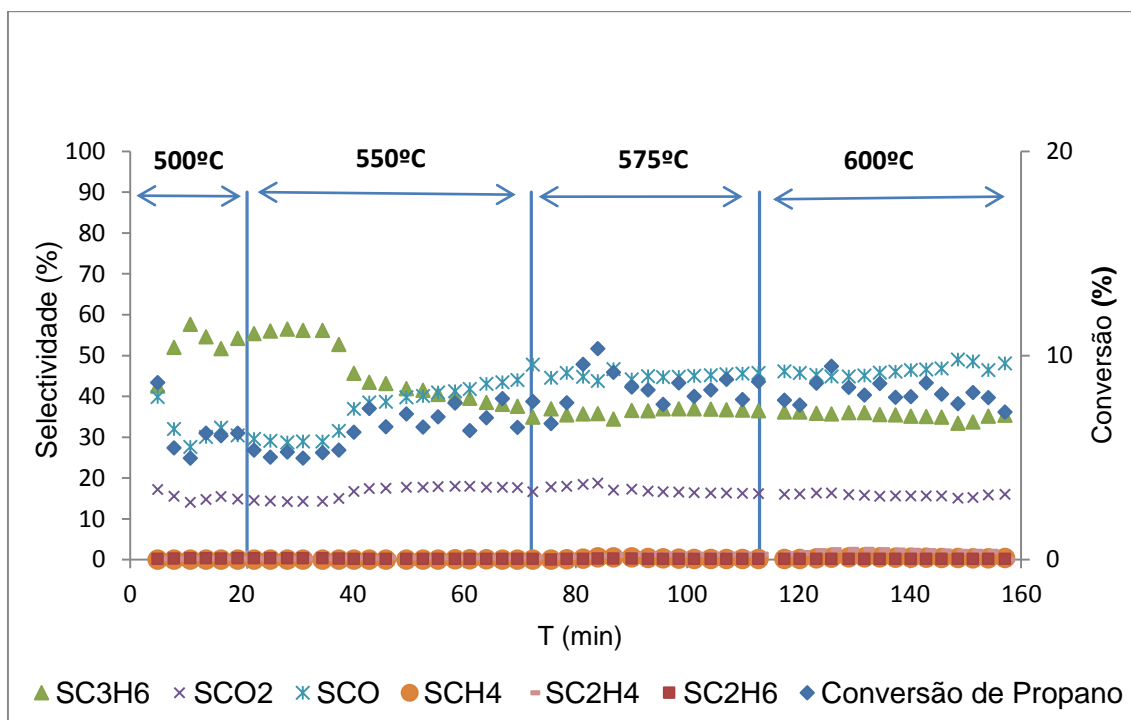


Figura 44: Conversão de Propano e Selectividades obtidas na Experiência 5 ($O_2/C_3H_8 = 0.25$; $W/F = 0.096 \text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=80 \text{ g}$; $F=50 \text{ mL/min}$)

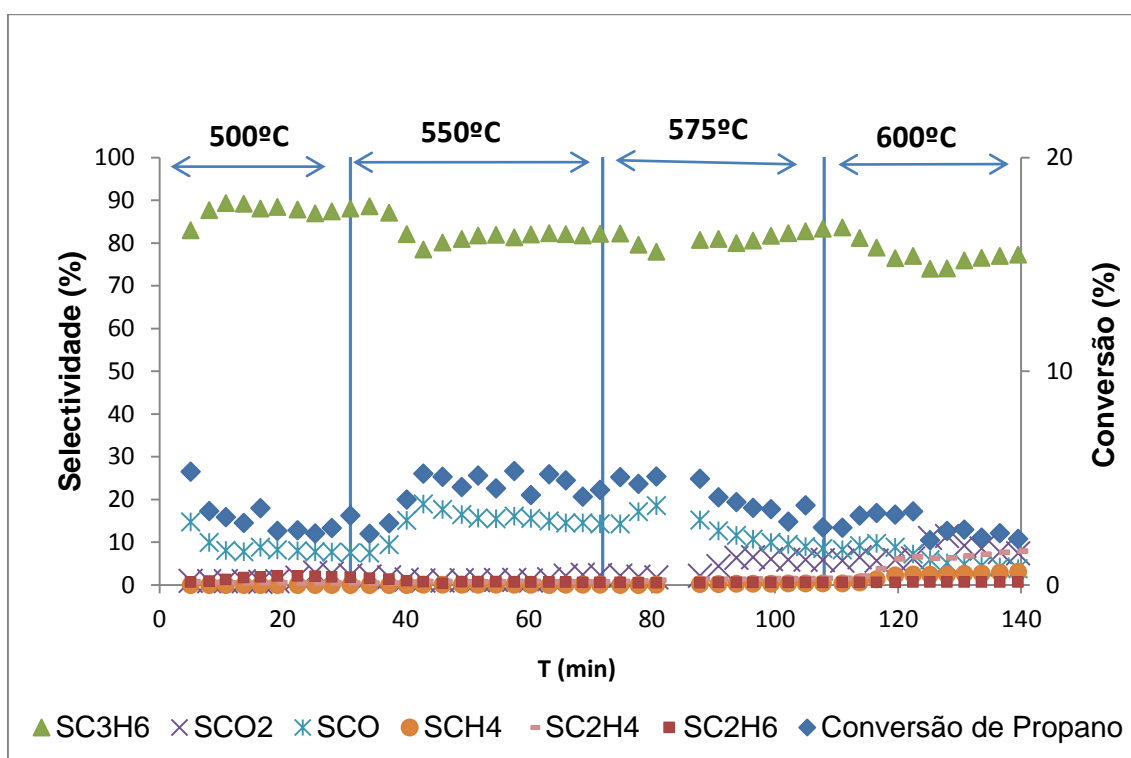


Figura 45: Conversão de Propano e Seletividades obtidas na Experiência 6 ($O_2/C_3H_8 = 0.25$; $W/F = 0.048 \text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=80 \text{ g}$; $F=100 \text{ mL/min}$)

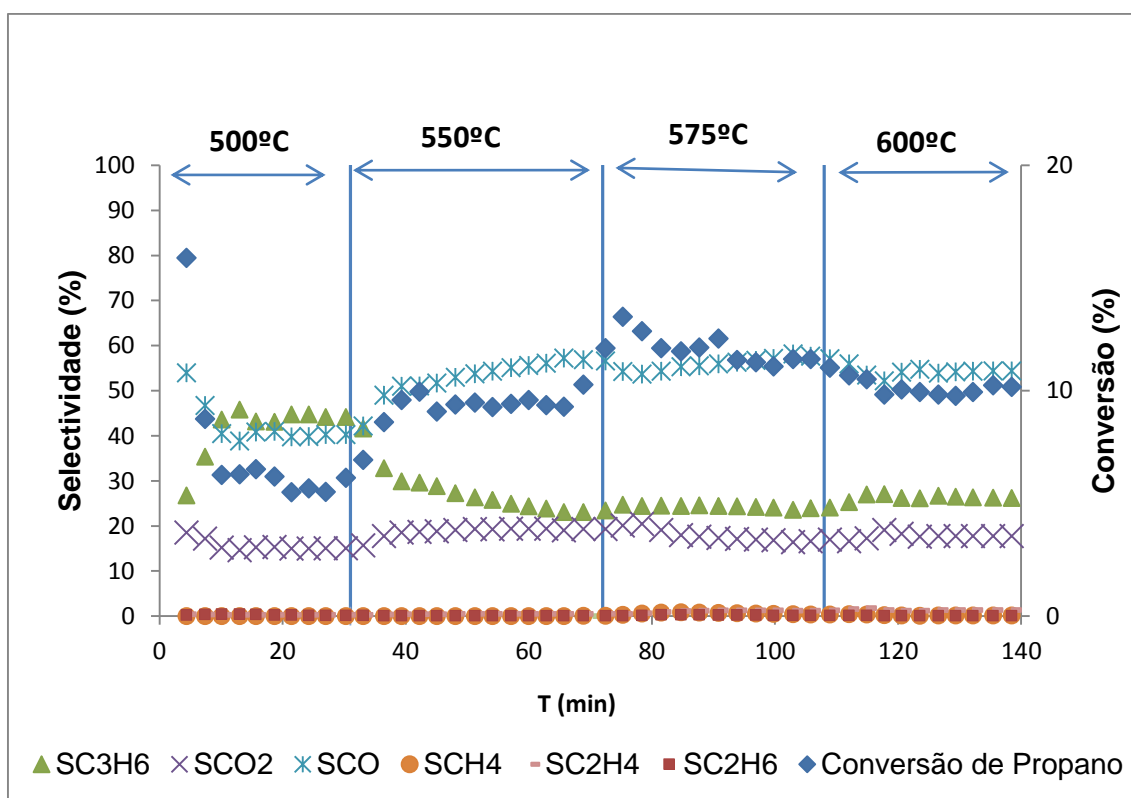


Figura 46: Conversão de Propano e Seletividades obtidas na Experiência 7 ($O_2/C_3H_8 = 0.25$; $W/F = 0.12 \text{ mg.min.mL}^{-1}$; $W=100 \text{ g}$; $F=50 \text{ mL/min}$)